SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACÉTALS NON SATURÉS

par

Francis Mutterer

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

STRASBOURG 1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0023

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

Francis Mutterer
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACÉTALS NON SATURÉS

Soutenue en décembre 1969
devant la Commission d'Examen

MM. G. OURISSON ..... Président

J. STREITH
F. WEISS ..... Examinateurs
J. P. FLEURY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean-Pierre FLEURY

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1966 à 1969 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

C'est une chance et une grande joie pour moi que mon maître, Monsieur le Professeur Jean-Pierre FLEURY, ait bien voulu m'accueillir dans son équipe. Qu'il me permette ici de lui exprimer ma vive reconnaissance pour l'intérêt constant et la grande sollicitude qu'il a portés à mon travail; son imagination créatrice, sa rigueur scientifique et sa pondération bienfaisante ont pour moi valeur d'exemple rare.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs les Professeurs G. OURISSON et J. STREITH d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur J. MEYBECK, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, dont l'appui matériel en a permis la réalisation.

Que tous ceux qui m'ont permis d'avancer de manière efficace dans ces recherches veuillent bien accepter ici mes sentiments d'estime et de reconnaissance:

Monsieur J.M. MORGEN, mon prédécesseur, dont le défrichement perspicace et exhaustif du sujet m'a permis de débuter dans de généreuses conditions.

Monsieur F. WEISS, du Centre de Recherche UGINE-KUHLMANN de PIERRE-BENITE, qui est à l'origine du thème et n'a pas manqué de continuer à y porter son intérêt bienveillant.

Monsieur P. BAUMGARTNER, de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, qui a conçu et réalisé le montage de cinétique à volume constant et a bien voulu examiner de façon critique mes résultats de débutant en la matière.

.../...

Monsieur L. PICHAT, du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, pour ses précieux renseignements au sujet de la synthèse de molécules deutériées.

Je ne saurais manquer de rendre hommage à mes anciens Professeurs auxquels je dois ma formation scientifique.

Je voudrais enfin exprimer mon plaisir d'avoir fait partie d'une équipe où l'amitié, la gentillesse et la compétence sont la règle. Je remercierai en particuler Monsieur N. PEROL, Mesdames G. BERNARDIN et S. MARK pour leur collaboration en ce qui concerne la prise des spectres I.R. et R.M.N. et les purifications en chromatographie gazeuse et Madame WIPF pour sa patiente et soigneuse mise en page.

- - - - - -

UNIVERSITE DE STRASBOURG

Faculté des Sciences

Doyen: Professeur J.H.VIVIEN

Doyens Honoraires: A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT.

Professeurs Honoraires: P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch. EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLEF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire: R.WEIL.

Professeurs:

H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PETRY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe

L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme BRINI	T.T.P.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	T.T.P.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères ind.
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	T.T.P.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques
H. DANAN	P.S.C.	Physique
X. FERNIQUE	P.S.C.	Mathématiques
F. GAUTIER	P.S.C.	Physique
G. SUTTER	P.S.C.	Physique électronique
V. AVANISSIAN	-	Analyse supérieure.

Professeurs associés:

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) -
G. PEROLD (Chimie) - J. SAMPSON (Mathématiques).

Maîtres de Conférences:

Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
J. STREITH	Chimie
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Fr. LACROUTE	Biologie végétale
A. GIRARDIE	Biologie animale
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
J. PRADINES	Mathématiques
F. BECKER	Physique mathématique
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées
R. GERARD	Mathématiques
J. ROUX	Botanique
R. VOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
Y. BOULANGER	Chimie biologique
J. DACUNHA-CASTELLE	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE	Mathématiques
J.J. RIEHL	Chimie
Cl. DELACHERIE	Mathématiques

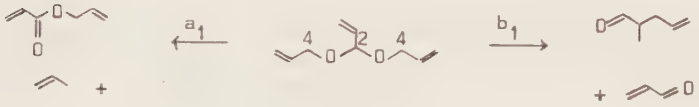
Maîtres de Conférence associés:

R. CAIROLI	Mathématiques
E. DADE	Mathématiques
H. GOLDWHITE	Chimie
G. LETTA	Mathématiques
G. RINEHART	Mathématiques
M. NIKOLIC	Physique corpusculaire.

Secrétaire général de la Faculté: G. SAINT-PE.

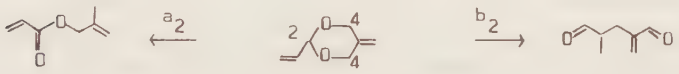
INTRODUCTION

Au moment où nous avons abordé ce travail sur la thermolyse d'acétals à caractère allylique, nous connaissions paradoxalement les résultats expérimentaux concernant les systèmes les plus complexes: F. WEISS avait en effet montré que sous l'action de la température, les diallylacétals d'acroléine 1 donnaient lieu à deux fragmentations concurrentes a_1 et b_1:



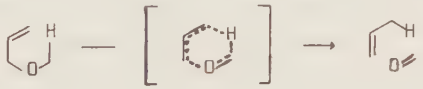
1

De manière similaire, les vinyl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 2, analogues cycliques de 1, subissaient deux ouvertures isomérisantes de cycle a_2 et b_2; un mécanisme basé sur l'expulsion d'hydrogène allylique radicalaire en position 2 ou 4 fut avancé.



2

Au laboratoire, J.M.MORGEN (thèse Strasbourg, 1966) avait parallèlement poursuivi l'étude de ces réactions thermiques. Se consacrant essentiellement à la série dioxannique, il évalua l'influence des substituants et émis l'hypothèse d'un mécanisme de pseudocyclisation à six centres en accord avec les résultats de R.A.MALZAHN et R.C.COOKSON à propos des allyléthers:



Cette hypothèse de travail semblait valable en ce qui concerne a_1 et b_1, mais les connaissances restreintes de l'époque à propos de la conformation des cycles dioxanniques incitaient à la prudence dans les cas a_2 et b_2.

Il nous incombait par conséquent de vérifier le bien-fondé de ce mécanisme intramoléculaire concerté et d'en étudier son champ d'application.

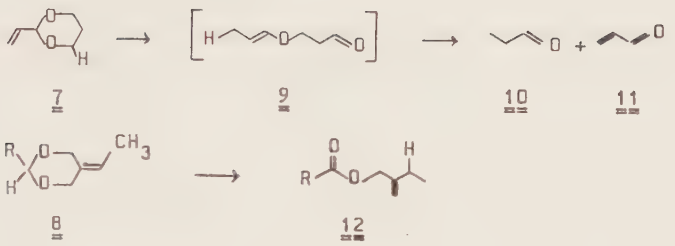
Notre première tâche en ce sens fut de simplifier le problème en étudiant le comportement thermique d'acétals linéaires ou cycliques permettant spécifiquement la réaction a ou b. C'est ainsi qu'on a entrepris la pyrolyse de dialcoxy-1,1 alcènes-2 de type 3 et celle de diallyl-1,1 alcanes de type 4:

$$\underset{3}{CH_2=CH-CH(OCH_2R)_2} \longrightarrow \underset{5}{CH_3CH=CHOCH_2R} + RCHO$$

$$\underset{4}{R-CH(OCH_2-CH=CH_2)_2} \longrightarrow \underset{6}{RCOOCH_2-CH=CH_2} + CH_3CH=CH_2$$

Si la thermolyse d'acétals 4 en esters 6 était connue succinctement par un brevet, celle d'acétals 3 nous a permis d'accéder par une voie originale et commode à différents propényloxy-1 éthers 5.

Les centres réactionnels étant clairement définis nous avons, dans un deuxième temps, repris l'étude délicate de la série dioxannique. Les résultats obtenus tant sur les alcényl-2 que sur les éthylidène-5 dioxannes-1,3, 7 resp. 8, nous ont permis de confirmer l'analogie de leur réactivité avec celles des structures linéaires 3 et 4: l'existence de l'intermédiaire primaire non isolable 9 dans la thermolyse des dioxannes 7 a pu être confirmée par la structure caractéristique des composants 10 et 11 en partant de dioxannes convenablement substitués; la preuve de l'existence du propényléther 9, analogue à 5, est importante puisqu'elle confirme que la réactivité des dioxannes 7 résulte d'un mécanisme concerté identique à celui des acétals linéaires 3.



De manière étonnante, l'ester de méthylène-2 butyle 12 témoigne également en faveur d'un mécanisme concerté étant donné la migration spécifique de la double liaison (fait évidemment non observable en série méthylène-5 dioxannique).

Il semblait à présent clair que la réactivité de l'enchaînement >CH-O-C-C=C< était générale, concernait deux classes d'acétals 13 et 14, et résultait d'une pseudocyclisation 13* resp. 14*:

13* resp. 14*

R=O-alcoyle, R'=H, R" = alcoyle : acétals 13
R = H, R' = alcoyle, R" =O-alcoyle : acétals 14

Conscients de ce fait, nous avons réussi à étendre la réaction aux alcoyl-2 dioxep-1,3ènes-5 et aux allyloxy-2 tétrahydropyrannes, donnant naissance respectivement aux esters de butène-3 yle et aux tétrahydropyrones-2. Le schéma général cité ci-dessus explique également la double réactivité complexe des acétals 1 et 2 qui a été à l'origine de ce travail: en effet, les acétals 1 et 2 possèdent tous deux les structures 13 et 14 à la fois, par conséquent évoluent selon 13* et 14*.

Enfin, dans un troisième temps, nous nous sommes plus spécialement préoccupés de considérations énergétiques et stériques relatives à la pseudocyclisation elle-même.

C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier la cinétique à volume constant de deux acétals simples 3 et 4, ce qui nous a permis d'évaluer l'enthalpie et l'entropie d'activation. Cette dernière, largement négative dans les deux cas, confirme le caractère intramoléculaire concerté de la réaction cinétiquement du premier ordre.

Pour terminer, nous avons tenté l'évaluation des différents facteurs intervenant en série dioxannique: l'incidence prédominante des constantes d'équilibre conformationnel a été démontrée.

- - - - - -

L'ensemble de ce travail est exposé en quatre volets. Les trois premiers sont rédigés sous forme de mémoire; le dernier, n'ayant pas trouvé sa forme définitive, est rédigé en tant que chapitre quatrième. Le plan suivi est par conséquent:

1) Synthèse des acétals de départ; étude conformationnelle des dioxep-1,3 ènes-5 et des dialcoxy-2,6 tétrahydropyrannes. (Bull.Soc.chim., sous presse).

2) Résultats expérimentaux de la pyrolyse en régime dynamique. (Tétrahedron, sous presse).

3) Essais sur la cinétique de décomposition à volume constant de deux acétals allyliques simples. (Bull.Soc.chim., sous presse).

4) Etude conformationnelle de la pseudocyclisation thermique en série dioxannique (chapitre quatrième).

Nous avons signé le premier et le second mémoire de concert avec J.M. MORGEN et J.M. BIEDERMANN puisqu'aussi bien dans la partie synthèse que pyrolyse, nous avons regroupé des résultats complémentaires. Chaque fois qu'il y a lieu, les initiales F.M., J.M.M., J.M.B., délimitent les contributions respectives.

- - - - - -

SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACETALS NON SATURES

I. SYNTHESE DES ACETALS DE DEPART

par Francis MUTTERER, Jean-Marie MORGEN, Jean-Michel BIEDERMANN, Jean-Pierre FLEURY et Francis WEISS

Laboratoire de chimie organique générale,
Ecole Supérieure de Chimie 68- MULHOUSE.

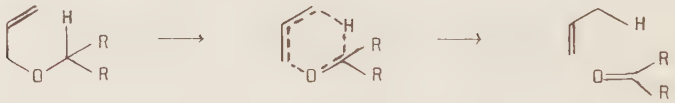
Manuscrit reçu le 16.6.1969

RESUME

On décrit la préparation d'une série d'acétals comportant un enchaînement $>C = C - \overset{|}{C} - O -$: acétals acycliques dérivant d'aldéhydes saturés ou éthyléniques et d'alcools saturés ou allyliques; acétals cycliques du type alcényl-2 dioxannes-1,3, alcoylidène-5 dioxannes-1,3 ou alcoyl-2 dioxep-1,3ène-5, acétals semicycliques du type dialcoxy-2,6 tétrahydropyrannes. Le problème de la conformation des dioxépènes et des dialcoxy-2,6 tétrahydropyrannes a été abordé.

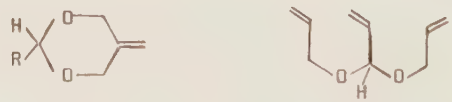
INTRODUCTION

On trouvera dans différentes mises au point (1,2,3) les multiples possibilités de réaction offertes à des systèmes permettant des transitions cycliques à six maillons. Parmi celles-ci, la scission sigmatropique d'allyléthers $\underline{1} \longrightarrow \underline{3}$ a fait l'objet de plusieurs travaux récents (4,5,6) ou d'applications industrielles (7). Le caractère concerté de ce type de réaction par l'intermédiaire d'une transition cyclique $\underline{2}$ a pu être confirmé de différentes manières: position de la double liaison et emplacement du deutérium dans l'oléfine de scission, entropie d'activation négative.



$\underline{1}$ $\underline{2}$ $\underline{3}$

Les résultats préliminaires obtenus par l'un d'entre nous ont montré une évolution analogue dans la scission thermique des alcoyl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 $\underline{4}$ (8,9) et des acétals allyliques d'acroléine $\underline{5}$ (10).



$\underline{4}$ $\underline{5}$

Ces résultats étaient pourtant trop fragmentaires pour qu'un mécanisme univoque puisse être proposé. Dans tous les cas on pouvait avancer un mécanisme à caractère radicalaire à partir de radicaux primaires formés sur le carbone acétalique, soit sur le carbone allylique.

Dans cette série d'articles, nous nous proposons d'élucider un certain nombre de points obscurs concernant le mécanisme de scission de ces acétals.

Ce premier mémoire est consacré à la préparation de divers acétals acycliques ou cycliques que nous avons utilisés par la suite ainsi qu'à l'élucidation de quelques problèmes conformationnels soulevés au cours de nos synthèses. L'étude conformationnelle des alcoylidène-5 dioxannes-1,3 fera l'objet d'une publication séparée.

PREPARATION DES ACETALS

Une mise au point récente de Meerwein (11) décrit les multiples voies d'accès aux acétals. Parmi celles-ci et selon la structure désirée nous avons utilisé les procédés suivants pour la synthèse des dérivés allyloxy soumis ultérieurement à la scission thermique:

- méthode A: acétalisation directe d'un dérivé carbonylé par un alcool en présence d'un catalyseur acide. L'eau libérée dans cette réaction équilibrée est soustraite au milieu par entraînement azéotropique à l'aide d'un tiers solvant (méthode A_1) (12) ou par voie chimique (méthode A_2) à l'aide d'un déshydratant (13,14).

- méthode B: transacétalisation d'un acétal d'alcool volatil par un alcool moins volatil.

- méthode C: acétalisation d'un dérivé carbonylé par un orthoformiate d'alcoyle. C'est le procédé le plus efficace lorsqu'il s'agit d'acétaliser des aldéhydes α,β éthyléniques, à condition toutefois que l'orthoformiate d'alcoyle nécessaire soit accessible (15,16). Comme catalyseur nous avons utilisé le nitrate d'ammonium préconisé par Fischer (17); celui-ci évite la décomposition de l'orthoformiate d'alcoyle en ester formique et éther (18).

- méthode D: addition d'un alcool sur une structure vinyléther en présence de traces d'acide chlorhydrique; c'est la voie d'accès normale aux dialcoxy-2,6 tétrahydropyrannes.

Parmi les acétals décrits dans ce travail figurent quelques dérivés déjà mentionnés dans la littérature quand des méthodes nouvelles de préparation ou de purification le justifient.

1 - ACETALS ACYCLIQUES

a) Acétals de dérivés carbonylés saturés et de monoalcools allyliques (6)

Nous résumons dans le tableau I les acétals de ce type obtenus.

Toutes les données R.M.N. des produits cités dans ce mémoire sont en Herz et les expériences sont faites à 60MHz, (référence interne TMS) dans CCl_4 sauf si mention est faite d'un autre solvant.

TABLEAU I

6

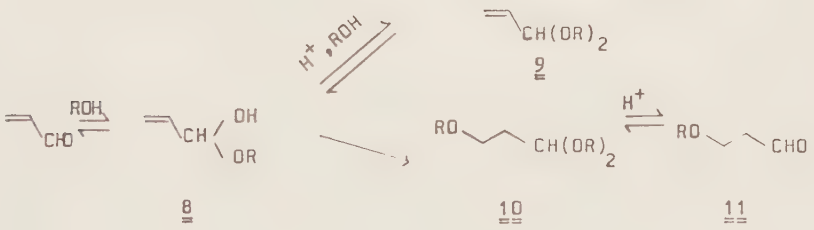
	méthode	R	R'	R"	R"'	Eb°/mmHg	n_D^{20}	δ(H acétal) en Hz	Réf.
6a	A_2	H	C_2H_5	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-CH=CH_2$	79/34	1,4269	271 ($CDCl_3$)	-
6b	B	H	CH_3	$CH_2-CH=CH-Ø$	C_2H_5	100-110/0,5	1,5172	283	-
6c	B	H	CH_3	$CH_2-CH=CH-Ø$	$CH_2-CH=CH-Ø$	160-180/0,5	1,564	287	-
6d	B	CH_3	CH_3	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-CH=CH_2$	88/72	1,4245	-	34
6e	A_1	H	X*	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-CH=CH_2$	134/25	1,4472	280	-

*X = $CH_2=CH-CH_2OCH(CH_3)-CH_2$

Leur préparation ne présente pas de difficultés particulières. La transacétalisation du diéthylacétal d'acétaldéhyde par l'alcool cinnamique permet d'accéder, suivant les quantités d'alcool cinnamique engagé, la température et le temps de réaction, à des mélanges en proportions variables d'acétal mixte 6b ou symétrique 6c.

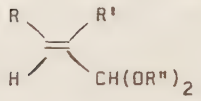
b) Acétals d'aldéhydes α-β éthyléniques (7)

Les dérivés de cette classe figurent au tableau II. Leur préparation est plus délicate, car il est difficile d'éviter la réaction annexe d'addition sur la double liaison éthylénique. C'est au niveau du semi-acétal 8 que cette addition d'alcool a lieu et comme la formation de l'acétal 9 est réversible alors que celle de l'éther 10 ou 11 ne l'est pas, on accumule très rapidement le β-alcoxyacétal 10 au détriment de l'acétal éthylénique recherché:



Expérimentalement il semble établi (19) que la réaction d'addition devient importante quand on dépasse 40 à 50°C. Dans la méthode A_1 le choix en solvant d'entraînement devient alors singulièrement limité. Des exemples de succès sont pourtant décrits (20,21) et cette méthode s'est avérée la seule efficace en ce qui concerne les acétals 7h, 7i et 7j dérivant de l'α-cyanoéthylacroléine.

TABLEAU II



7

	méthode	R	R'	R"	Eb°/mmHg	n_D^{20}	ν (H acétal.) en Hz	Réf.
7a	C	H	H	CH_3	88/735	1,3977	274	35
7b	C	H	H	C_2H_5	122/740	1,4010	275	17
7c	A_2	H	H	C_3H_7	76/38	1,412	290	35
7d	C	CH_3	H	C_2H_5	86/42	1,4091	281	16
7e	C	H	CH_3	CH_3	107/745	1,4038	271	36
7f	C	C_6H_5	H	C_2H_5	143-5/15	1,551	301	11
7g	A_2	H	H	CH_2-CH=CH_2	53/12	1,4384		12
7h	A_1	H	$(CH_2)_2CN$	C_3H_7	118/14	1,4422	281	-
7i	A_1	H	$(CH_2)_2CN$	C_4H_9	133/5	1,4440	272	-
7j	A_1	H	$(CH_2)_2CN$	CH_2-CH=CH_2	114/5	1,4639	292	-

L'acétalisation directe à température ambiante de l'acroléine par les alcools propylique et allylique (acétals 7c et 7g) a par contre réussi avec d'excellents rendements en utilisant le chlorure de calcium (méthode A_2) comme déshydratant. Ce procédé ne s'applique pourtant pas à la synthèse des acétals méthylique et éthylique d'acroléine, probablement du fait de la trop grande solubilité du chlorure de calcium dans le méthanol et l'éthanol.

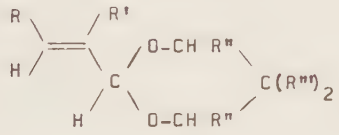
Pour ces derniers acétals on choisit alors la méthode C en engageant les orthoformiates de méthyle ou d'éthyle facilement accessibles.

2 - ACETALS CYCLIQUES A SIX OU SEPT MAILLONS

a) Alcényl-2 dioxannes-1,3 (12)

Lorsqu'on oppose à l'acroléine un diol 1,3, la formation de l'acétal cyclique du type 9 à partir du semiacétal 8 est fortement favorisée (parce qu'intramoléculaire) par rapport à la réaction d'addition sur la double liaison. La préparation des alcényl-2 dioxannes-1,3 ne présente par conséquent pas de difficultés (18) à condition d'opérer avec des entraîneurs azéotropiques convenables (CH_2Cl_2,benzène). Nous résumons dans le tableau III les dérivés obtenus.

TABLEAU III



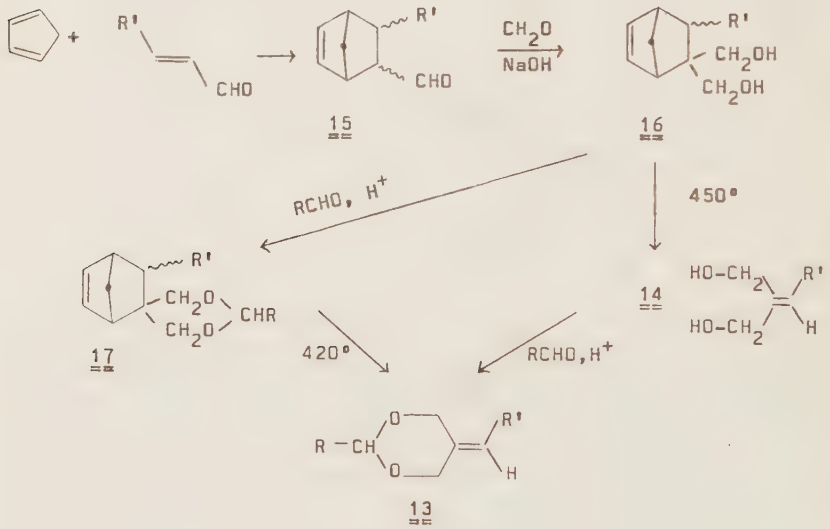
12

	méthode	R	R'	R"	R"'	Eb°/mm Hg	n_D^{20}	δ(H acétal.) en Hz	Réf.
12a	A_1	H	H	H	H	64/45	1,4316	291	12
12b	A_1	H	H	H	CH_3	90/80	1,4251	285	24
12c	A_1	H	H	CH_3	H	72-5/35	1,4378	291 (isomère cis) 308 (isomère trans)	-
12d	A_1	CH_3	H	H	CH_3	70/12	1,4475	279	-
12e	A_1	H	$-(CH_2)_2CN$	H	H	124-5/5	1,4716	293	-

b) Alcoyl -2 alcoylidène-5 dioxannes-1,3 (13)

Les acétals de cette série (tableau IV) sont obtenus, soit à partir des alcoylidène-2 propane diols-1,3 14, soit à partir des adduits cyclopentadiéniques correspondants 16 après acétalisation et pyrolyse rétrodiénique.

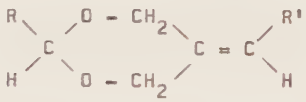
Une voie d'accès originale des diols cités a été récemment ouverte par Weiss et coll. (22). C'est ainsi que l'on obtient avec d'excellents rendements l'isobutène diol (14, R'=H) par l'intermédiaire de l'adduit 15 et du diol 16.



Dans l'extension du procédé à l'éthylidène propane diol-1,3 (14, R'= CH_3) on constate une baisse du rendement dans la formation de l'adduit 15 (R' = H, 100% - R' = CH_3, 60%). La pyrolyse de l'adduit diol 16 (R' = CH_3) n'étant pas très aisée, il est préférable d'acétaliser directement et de procéder à la scission

rétrodiénique sur l'adduit-dioxanne 17: on alimente ainsi le pyrolyseur avec un liquide.

TABLEAU IV



13

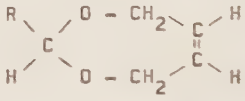
	méthode	R	R'	Eb°/mm Hg	n_D^{20}	ν (H acétalique) en Hz
13a	A_1	CH_3	H	134/750	1,4405	277
13b	A_1	C_2H_5	H	48-50/11	1,4448	274 ($CDCl_3$)
13c	A_1	$(CH_3)_3C$	H	59-60/12	1,4456	245
13d	A_1	CH_3-CH=CH-	H	76/12	1,4701	295
13e	A_1	C_2H_5	CH_3	83/23	1,4561	276 ($CDCl_3$)
13f	A_1	$(CH_3)_3C$	CH_3	80/16	1,4283	256 ($CDCl_3$)
13g	A_1	H	CH_3	78-80/65	1,4623	297 ($CDCl_3$)

Il faut remarquer que cette voie d'accès ne permet pas de grandes variantes sur le reste R', car on est limité par l'étape de la condensation diénique. C'est ainsi que l'aldéhyde cinnamique ne se condense plus avec le cyclopentadiène dans les conditions habituelles, de sorte que d'autres voies d'accès ont dû être choisies pour la synthèse du benzylidène-2 propane diol-1,3 (23).

c) Alcoyl-2 dioxep-1,3 ène-5 (18)

Quelques acétals cycliques à sept maillons sont connus (24, 25). Les dérivés préparés (tableau V) ont été obtenus selon la méthode A_1 à partir du cis butène diol-1,4.

TABLEAU V



18

	méthode	R	Eb°/mm Hg	n^{20}_D	ν(H acétalique) en Hz	Réf.
18a	A_1	H	57/140	1,4560	286	25
18b	A_1	C_2H_5	72/34	1,4492	276	-
18c	A_1	CH_2=CH-	72/37	1,4676	$\sim$ 310	-

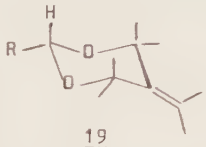
R.M.N.: protons du cycle dioxep-1,3 ène-5
déplacements chimiques en Herz à 60 MHz dans CCl_4, référence TMS

R		H	C_2H_5	CH_2 = CH
H_2		287 s	277 t	311 m
$H_{5,6}$		340 s*	340 s*	340 s*
$H_{4,7}$	ν	254 s*	251	252
	A ν	-	12	11
	ν A	-	245 d*	247 d*
	ν B	-	257 d*	258 d*
	J_{AB}	-	16	16

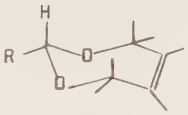
s=singulet; d=doublet; t=triplet; m=multiplet.

Le tableau V contient les données R.M.N. qui nous ont permis d'élucider la conformation de ces dioxepènes.

La situation est identique à celle qui existe dans les alcoylidène-5 dioxannes 1,3 dont la conformation chaise prédominante 19 a été récemment élucidée (23). Avec un substituant alcoyle en position 2 (19, R=CH_3, C_2H_5, t.butyle, etc...) qui se place en position équatoriale, les protons géminés en 4 et 6 apparaissent sous forme d'un spectre AB d'allure variable suivant le $\Delta\nu$ (Ha-He). Sans substituant en position 2 (19, R=H) il existe un équilibre rapide chaise-chaise et les protons Ha et He apparaissent alors en R.M.N. sous la forme d'un pic unique.



19



20

La même observation est faite pour les dioxépènes: avec un substituant en position 2 (18, R=C_2H_5, $CH=CH_2$) se plaçant évidemment en position équatoriale, on observe à nouveau un spectre AB pour les protons géminés en 4 et 7, indice d'une conformation chaise 20 prédominante. Sans substituant en position 2 (18, R=H), les protons 4 et 7 apparaissent sous forme d'un pic unique, indice d'une interconversion rapide chaise-chaise. Le tableau contient les indications nécessaires à ce sujet ($\Delta\nu$, J_{AB}). L'astérisque indique en outre que cette allure primaire se complique d'une multiplicité fine d'ordre supérieur. En effet les protons sur carbones 4, 7 et 5,6 font partie d'un système complexe de type AA'BB'XX' dont le dépouillement simple n'est pas abordable.

3 - ACETALS SEMICYCLIQUES DU TYPE DIALCOXY-2,6 TETRAHYDRO-PYRANNES 21

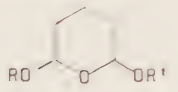
Nous nous intéressions initialement au comportement thermique de l'allyloxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne 21e. Lors de sa synthèse nous avons obtenu un mélange d'isomères, ce qui nous a conduit à la synthèse et à l'étude de la série de pyrannes figurant au tableau VI.

Ces dérivés sont facilement accessibles par addition d'un alcool sur un alcoxy-2 dihydro-3,4 pyranne 22 en présence de traces d'acide (26,27). Le produit de réaction primaire est

22 21 23 24

l'acétal mixte 21, les acétals symétriques 23 et 24 résultant d'une transacétalisation ultérieure. Cette dernière est difficile à éviter complètement même en travaillant à température basse et avec une quantité stoechiométrique d'alcool R'OH (28). En présence d'un excès d'alcool R'OH et à ébullition, on forme quantitativement l'acétal symétrique 23 à condition d'éliminer en continu l'alcool ROH volatil par distillation. Le tableau VI résume les acétals obtenus. Ce sont des mélanges cis/trans dont la composition a été déterminée par spectroscopie R.M.N. et analyse chromatographique.

TABLEAU VI



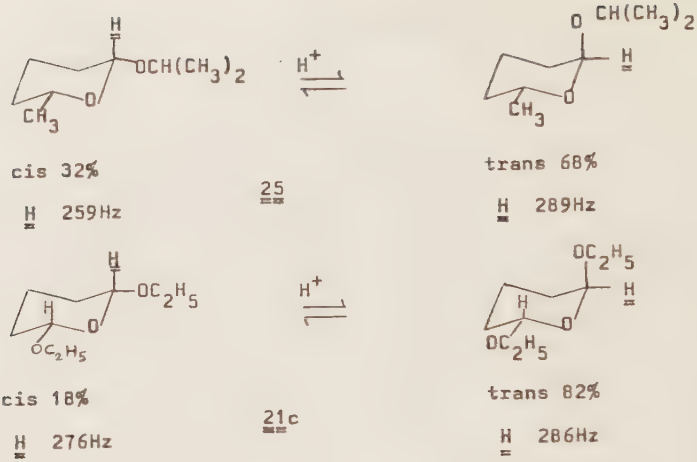
21

	Méthode	R	R'	% trans (1)	ΔG_0 Kcal/mole	Eb°/mm Hg	n_D^{20}	Réf.
21a	D	CH_3	CH_3	78,5	0,76	71/12	1,4291	-
21b	D	CH_3	C_2H_5	79,5	0,80	73/12	1,4295	-
21c	D	C_2H_5	C_2H_5	80	0,82	79/12	1,4301	27
21d	D	C_2H_5	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	0,90	71/5	1,4305	-
21e	D	C_2H_5	$CH_2-CH=CH_2$	77	0,72	73/13	1,4419	-
21f	D	$CH_2-CH=CH-\emptyset$	- monoalcoxy-oxanne	-		142/2	1,5426	

(1) Synthèse effectuée dans l'alcool R'OH sans solvant.

Remarquons que sur ces dérivés l'élimination thermique d'une molécule d'alcool est relativement aisée: ainsi, à 170°C, sur support chromatographique neutre (Porapak Q) le tétrahydropyranne 21b (R=CH_3, R'=C_2H_5) se transforma quantitativement en un mélange équimolaire de méthoxy-2 et éthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne.

En ce qui concerne la conformation de ces tétrahydropyrannes 2,6-dialcoxylés, il faut rappeler les conclusions auxquelles sont arrivés récemment Eliel et ses collaborateurs (29, 30), au sujet du méthyl-2 isopropoxy-6 tétrahydropyranne 25 et du diéthoxy-2,6 tétrahydropyranne 21c.



On sait que dans un oxanne l'effet anomère stabilise un substituant en 2 dans la position axiale, à condition qu'il soit à effet attracteur (31,32). Cet effet favorise par conséquent les dérivés trans dans les tétrahydropyrannes 25 et 21c. L'isomère trans permet un substituant alcoxy en position axiale alors que l'isomère cis diaxial est exclu pour des raisons d'encombrement stérique.

Dans le cas de l'oxanne 25 les deux conformations prédominantes ci-dessus mentionnées conduisent à un $\Delta\nu$ des protons acétaliques d'environ 30 Hz.

Notons que le dérivé trans du tétrahydropyranne 21c présente un équilibre chaise-chaise rapide, conduisant à un déplacement chimique moyen du proton acétalique, intermédiaire entre la position axiale et équatoriale. De ce fait $\Delta\nu$ des protons acétaliques entre les isomères cis et trans est inférieur à la valeur trouvée pour les dérivés cis-trans 25.

Enfin, compte tenu de l'existence de deux antipodes pour l'oxanne trans, ΔG_e entre les isomères cis et trans 21c se situe à environ 0,75 Kcal/mole dans le solvant considéré (CCl_4).

L'examen en spectroscopie R.M.N. des oxannes figurant au tableau VI a confirmé ces résultats et quelques points particuliers ont pu être précisés. On remarquera d'abord le rapport des isomères cis/trans voisin de 20/80 dans tous les cas. Nous admettons que la synthèse nous fournit le mélange équilibré thermodynamiquement des deux isomères. Ceci montre par conséquent sur un grand nombre de dérivés la prédominance de l'isomère trans, quel que soit le substituant alcoxy, la symétrie ou la disymétrie de l'oxanne envisagé. La différence d'énergie libre entre les isomères cis et trans doit être du même ordre de grandeur que celle mentionnée par Eliel pour l'oxanne $\underline{\underline{21}}$c.

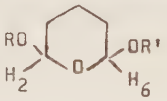
On se reportera au tableau VII pour les principaux résultats en R.M.N. On remarquera que l'influence du groupe OR sur le déplacement chimique est plus grande sur un proton équatorial que sur un proton axial.

Pour les oxannes symétriques $\underline{\underline{21}}$a et $\underline{\underline{21}}$c nous trouvons un $\Delta\nu$ des H acétaliques cis et trans de 15Hz ($R=R'=CH_3$) ou 16 Hz ($R=R'=C_2H_5$). Etant donné que les deux formes chaises de ces dérivés symétriques sont superposables, $\Delta\nu$ cis-trans représente la moitié de $\Delta\nu$ Ha cis-He trans. Pour les oxannes disymétriques, les deux conformations chaises de l'isomère trans ne sont plus superposables.

Or on constate pour ces dérivés ($\underline{\underline{21}}$b en particulier) un $\Delta\nu$cis-trans très voisin de celui enregistré pour les dérivés symétriques. On peut par conséquent penser que les deux conformations chaises sont présentes en quantités voisines et que la grosseur relative du groupement OR n'influence que très faiblement cet équilibre. Ceci confirme de façon intrinsèque sur une seule et même molécule les résultats comparatifs que Pierson et

Runquist avaient obtenu sur différents monoalcoxy-2 tétrahydropyrannes (33), ces auteurs arrivent à situer la différence d'énergie libre maximale entre un groupement méthoxy et t-butoxy en position axiale et équatoriale à environ 0,2 Kcal/mole, ce qui favoriserait dans nos oxannes 2,6 disubstitués la position équatoriale du reste le plus volumineux d'une valeur de 10% au plus.

TABLEAU VII



21

Déplacements chimiques ν en Hz/TMS, 37° et 60MHz dans CCl_4, référence TMS.

		R	R'	cis H_2 H_6 axiaux	trans H_2 H_6 (moy.ax.éq.)	$\Delta\nu$ cis-trans
21a	cis	CH_3 203		263		15
	trans	CH_3 201			278	
21b	cis	CH_3 203	CH_2 CH_3 217	~ 265*		
	trans	CH_3 201			279 285	18
21c	cis		CH_2 CH_3 217	~ 268		
	trans				286	~ 18
21d	cis	CH_2CH_3 217	$CH_2CH(CH_3)_2$ 193	~ 267*		
	trans				286*	~ 19
21e	cis	CH_2CH_3 215	CH_2 $CH{=}CH_2$ 251	~ 266*		
	trans				285 287	~ 19

* Protons H_2 et H_6 confondus dans un massif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les substances liquides préparées ont été distillées sur colonne vigreux à taux de reflux réglable; les rendements de réaction indiqués se rapportent toujours à la quantité recueillie après distillation et contrôle de la pureté par chromatographie gazeuse analytique: à cette fin nous avons le plus souvent utilisé deux phases type, SE 30 et REOPLEX sur support CARBOWAX W HMDS. Pour l'analyse IR et RMN nous avons systématiquement purifié les échantillons par chromatographie gazeuse préparative (appareil Autoprep Varian A 700). L'élimination préalable du mélange réactionnel des solvants et produits de départ volatils se fait dans un évaporateur rotatif.

1 - ACETALS ACYCLIQUES (méthodes A_1, A_2, B et C)

Diallyloxy-1,1 propane 6a (F.M.)

Méthode A_2: 90g de chlorure de calcium sont mis en suspension dans 232g (4 moles) d'alcool allylique. Après un repos de quelques minutes à -10°C, on ajoute 116g (2 moles) de propanal et $2cm^3$ d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N; le mélange est abandonné 48 heures à température ambiante, à l'abri de l'humidité: l'analyse chromatographique gazeuse d'un prélèvement dilué dans le sulfure de carbone indique un rendement réactionnel de l'ordre de 80%.

On ajoute au mélange deux fois son volume d'éther, 40g de carbonate de potassium anhydre. Après agitation énergique la solution est filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau, décantée et sèchée sur carbonate de potassium; on évapore l'éther et distille: on recueille 186g d'acétal pur. Rdt. 58%.
Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Ce mode opératoire est général pour les acétalisations du type A_2.

Dipropyloxy-1,1 propène-2 7c (F.M.)

Méthode A_2: On engage 40g de chlorure de calcium dans 60g (1 mole) de propanol, 28g (0,5 mole) d'acroléine et 500mg d'acide para-toluènesulfonique ou 1cm^3 d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N. Recueilli par distillation 58g d'acétal. Rdt.73%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diallyloxy-1,1 propène-2 7g (F.M.)

Méthode A_2: On engage 40g de chlorure de calcium dans 56g (1 mole) d'acroléine, 1cm^3 d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N. On recueille par distillation 52g d'acétal. Rdt. 67%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diéthoxy-1,1 propène-2 7b (F.M.)

Méthode C selon (17), mode opératoire type. On engage généralement l'orthoformiate d'éthyle ou de méthyle et l'aldéhyde éthylénique en quantités stoechiométriques; un excès de l'un des réactifs peut être utile afin d'éliminer totalement l'autre pour des raisons de commodité lors de la distillation.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on ajoute à 4g de nitrate d'ammonium dissous dans 40cm^3 d'éthanol chaud un mélange de 56g (1 mole) d'acroléine et 148g (1 mole) d'orthoformiate d'éthyle: on obtient de cette façon une fine suspension de catalyseur. La réaction démarre par un court chauffage et se poursuit d'elle même pendant vingt minutes à condition de chauffer légèrement par intermittence.

Le mélange réactionnel, brun foncé est additionné de deux fois son volume d'éther, filtré, lavé une première fois à l'eau ammoniaquée puis deux fois à l'eau. On sèche sur carbonate de potassium anhydre, évapore l'éther et distille. On obtient 91g d'acétal. Rdt. 70%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diméthoxy-1,1 propène-2 7g (F.M.)

On engage 56g (1 mole) d'acroléine, 122g (1,15 mole) d'orthoformiate de méthyle et 4g de nitrate d'ammonium dans 5cm^3 de méthanol: le léger excès d'orthoformiate permet de consommer pratiquement toute l'acroléine qui forme un azéotrope à 60°C sous 735mmHg avec le diméthoxy-1,1 propène formé.

Le mélange réactionnel brut refroidi à -10°C pendant 1 heure est filtré et neutralisé directement par de l'ammoniaque concentrée. (l'acétal étant trop soluble dans l'eau), séché sur carbonate de potassium, filtré et distillé. On obtient 55g d'acétal pur. Rdt.54% Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diéthoxy-1,1 butène-2 7d (F.M.)

Engagé: 70g (1 mole) de crotonaldéhyde fraîchement distillé, 180g (1,4 mole) d'orthoformiate d'éthyle, 3,5g de nitrate d'ammonium dans 20cm^3 d'éthanol. Rdt. 96,5g, 68%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diméthoxy-1,1 méthyl-2 propène-2 7e (F.M.)

Engagé: 130g (1,85 mole) de méthacroléine, 220g (2,2 mole) d'orthoformiate de méthyle, 7g de nitrate d'ammonium dans 60cm^3 de méthanol. Rdt. 80g, 37%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diéthoxy-1,1 phényl-3 propène-2 7f (F.M.)selon (30)

On mélange 132g (1 mole) de cinnamaldéhyde fraîchement distillé, 155g (1,18 mole) de sulfite d'éthyle, 100cm^3 d'éthanol absolu et 5ml d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N dans un ballon surmonté d'un réfrigérant conduisant à un barboteur rempli de benzène. La solution est chauffée doucement pour maintenir un dégagement de SO_2 non violent. Quand le dégagement cesse on chauffe encore à douce ébullition durant 30 minutes.

Le mélange refroidi est neutralisé par de l'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol puis l'alcool est évaporé sous vide. On distille sous 15mmHg avec entrée capillaire d'azote. Une première fraction importante passe entre 80 et 110°C: elle contient essentiellement du cinnamaldéhyde qui n'a pas réagi; on obtient ensuite entre 138-141°C une petite fraction (20g) contenant l'acétal presque pur, puis, entre 143 et 145°C une fraction principale contenant en plus de l'acétal attendu, 20 à 25% de triéthoxy-1,1,3, phényl-3 propane résultant de l'addition d'une molécule d'éthanol sur la double liaison de l'aldéhyde suivie

d'acétalisation. Le rendement global estimé à 50% est nettement inférieur à celui de la littérature (81,5%) qui ne mentionne pas le produit d'addition. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants pour les deux produits de réaction.

Ethoxy-1 cinnamyloxy-1 éthane 6b; dicinnamyloxy-1,1 éthane 6c (F.M.)

Dans un ballon surmonté d'une colonne à fractionnement on chauffe à ébullition modérée un mélange de 29,5g (0,25 mole) de diéthylacétal d'acétaldéhyde et 100g (0,75 mole) d'alcool cinnamique en présence de trois gouttes d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N. La température du ballon est maintenue de manière à distiller lentement l'éthanol formé; quand ce dernier ne passe plus qu'avec peine on rajoute au mélange en réaction 45g (0,38 mole) d'acétal diéthylique; la chromatographie en phase gazeuse permet de constater que le mélange s'épuise totalement en alcool cinnamique et qu'il se forme deux produits dont le plus volatil représente environ 80%.

La solution réactionnelle est diluée par deux fois son volume d'éther, lavée à l'eau, neutralisée et sèchée par 50g de carbonate de potassium anhydre. L'éther évaporé, le résidu est distillé sous vide poussé sur une courte tête de colonne. On recueille ainsi sous 0,5mmHg entre 100 et 110°C 74g d'éthoxy-1, cinnamyloxy-1 éthane et entre 160 et 180°C 15g de dicinnamyloxy-1,1 éthane. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants pour les deux acétals.

Diallyloxy-2,2 propane 6d (F.M.), méthode B.

On engage 57g (0,5 mole) d'acétal diméthylique de l'acétone, 116g (2 moles) d'alcool allylique et deux gouttes d'acide chlorhydrique éthanolique 7 N. Par distillation on obtient 40g de diallyloxy-2,2 propane. Rdt. 51%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Triallyloxy-1,1,3 butane 6e (F.M.)

Préparation type selon la méthode A_1. Dans un ballon à distiller surmonté d'un séparateur azéotropique on chauffe à

équivalent 60g (0,86 mole) de crotonaldéhyde, 240g (4,15 moles) d'alcool allylique, 300mg d'ac.p.toluène sulfonique et 200cm^3 de benzène. Au bout de 24 heures on ne sépare plus d'eau. La solution est neutralisée par du carbonate de cuivre en excès, filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau, décantée et séchée sur du carbonate de potassium anhydre puis le benzène évaporé. On recueille par distillation du résidu 110g d'acétal. Rdt. 57%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diallyloxyméthyl-4 pentène-4 nitrile-1 7n (J.M.B.)

Méthode A_1: On engage 54,5g (0,5 mole) d'α-cyanoéthyl-acroléine (formyl-4 pentène-4 nitrile-1), 60g (1 mole) d'alcool allylique, 1,2g d'acide p.toluène sulfonique et 200cm^3 de benzène. Après 16 heures d'entraînement on neutralise par le bicarbonate de sodium anhydre, filtre, évapore le benzène et distille; on recueille 70g d'acétal. Rdt. 9,3%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diallyloxyméthyl-4 pentène-4 nitrile-1 7i (J.M.B.)

On engage 54,5g (0,5 mole) d'α-cyanoéthylacroléine, 74g (1 mole) d'alcool n-butylique, 1,2g d'acide p.toluène sulfonique et 200cm^3 de benzène; 6 heures d'entraînement azéotropique. La distillation donne 30g d'acétal. Rdt. 25%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diallyloxyméthyl-4 pentène-4 nitrile-1 7j (J.M.B.)

On engage 54,5g d'α-cyanoéthylacroléine, 60g (1,04 mole) d'alcool allylique, 2g d'acide p.toluène sulfonique et 200cm^3 de benzène; 20 heures d'entraînement azéotropique. On obtient par distillation 18g d'acétal. Rdt. 11,5%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

2 - ACETALS CYCLIQUES A SIX OU SEPT MAILLONS (méthode A)

obtenus par acétalisation directe de l'aldéhyde par le diol en milieu solvant et entraînement azéotropique de l'eau formée.

Mode opératoire: il est toujours identique à celui indiqué pour l'acétal 6e.

On engage, sauf précision, 1 mole d'aldéhyde, 1 mole de diol, 150cm^3 de solvant et 0,5g d'acide p-toluène sulfonique; l'élimination de l'eau est de durée variable, on la poursuit jusqu'à obtention de 90 à 100% de la quantité théoriquement attendue. Les rendements sont toujours de l'ordre de 50 à 60% après distillation, sauf indication contraire.

Vinyl-2 dioxanne-1,3 12a (F.M.)

A partir de 56g (1 mole) d'acroléine, 61g (0,8 mole) de propane diol-1,3, solvant : 400cm^3 de chlorure de méthylène. Rdt.72%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Vinyl-2 diméthyl 5,5 dioxanne-1,3 12b (F.M.)

A partir de 34g (0,6 mole) d'acroléine, 52g (0,5 mole) de diméthyl-2,2 propanediol-1,3, solvant:200cm^3 de chlorure de méthylène. Rdt. 68%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Vinyl-2 diméthyl-4,6 dioxannes-1,3, mélange des isomères cis et trans méthyl 12c (F.M.)

A partir de 100g (0,96 mole) de diméthyl-1,3 propanediol-1,3 (mélange du diol racémique et méso), 54g (0,96 mole) d'acroléine, 400mg d'acide p.toluènesulfonique, solvant:200cm^3 de benzène. Rdt. 81%. La chromatographie gazeuse préparative permet de séparer:

1) vinyl-2 cis diméthyl-4,6 dioxanne-1,3 **12c** cis 60% du mélange

R.M.N.: spectre dans CCl_4 - un seul doublet d'intensité 6 à 73 Hz (deux méthyls équatoriaux identiques).

2) vinyl-2 trans diméthyl-4,6 dioxanne-1,3 12c trans 40% du mélange.

R.M.N.: spectre dans CCl_4 - deux doublets d'intensité identique et égale à 3 (un méthyl équatorial à 73 Hz et un méthyl axial à 81 Hz).

Spectre I.R. du mélange en accord avec la structure dioxannique.

Crotyl-2 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 12d (J.M.M.)

A partir de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 et de crotonaldéhyde. Solvant: benzène. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

(Cyanoéthyl-1 vinyl)- 2 dioxanne-1,3 12c (J.M.B.)

A partir de 54g (0,5 mole) d' α-cyanoéthylacroléine, 38g (0,5 mole) de propanediol-1,3, 1,2g d'acide p-toluènesulfonique; solvant: 200cm^3 de benzène. Rdt. 30%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Méthyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 13a (J.M.M.)

A partir d'isobutènediol-1,3 et d'acétaldéhyde; solvant:benzène. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Ethyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 13b (J.M.M.)

A partir d'isobutène diol-1,3 et de propionaldéhyde; solvant: benzène. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Tert.butyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 13c (J.M.M.)

A partir d'isobutène diol-1,3 et de pivalaldéhyde; solvant: benzène. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Crotyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 13d (J.M.M.)

A partir d'isobutène diol-1,3 et de crotonaldéhyde; solvant: benzène. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Ethyl-2 dioxep-1,3ène-5 18b (F.M.)

A partir de 44g (0,5 mole) de butènediol-1,4, isomère cis à 95%, 58g (1 mole) de propionaldéhyde, 50cm^3 de benzène et 200mg d'acide p-toluène sulfonique. Après évaporation du benzène on distille le produit réactionnel brut sans neutraliser l'acide p.toluène sulfonique. On recueille ainsi 47g de dioxepène 18b pur. Rdt. 74%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Vinyl-2 dioxep-1,3ène-5 18c (F.M.)

A partir de 44g (0,5 mole) de butène diol-1,4 cis à 98%, 62g (1,07 mole) d'acroléine, 100cm^3 de chlorure de méthylène et 200mg d'acide p.toluène sulfonique. La solution brute est neutralisée au carbonate de cuivre, les produits légers évaporés. Par distillation on obtient 27g du dioxepène 18c pur. Rdt. 43%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Dioxep-1,3ène-5 18a (F.M.)

A partir de 15g de paraformaldéhyde équivalents à 0,5 mole de formol, 44g d'isobutène diol-1,4 cis (0,5 mole), 100cm^3 de chlorure de méthylène et 200mg d'acide p-toluène sulfonique. Après quatre heures d'entraînement on filtre la solution, neutralise par du carbonate de cuivre, filtre, lave plusieurs fois à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et distille sur pastilles de soude. (Rdt. de l'ordre de 4% en produit exempt de formol). Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

3 - PREPARATION DES ALCOYL-2 ETHYLIDENE-5 DIOXANNES-1,3 13

a) Condensation diénique: formyl-5 méthyl-6 norbornène-2 15 ($R'=CH_3$), (J.M.M.)

Dans un autoclave à agitation de 250cm^3 on mélange 82g (1,25 mole) de cyclopentadiène fraîchement obtenu, 88g (1,25mole) de crotonaldéhyde distillé et 0,1% en poids d'hydroquinone et chauffe pendant 16 heures à 130°C. On évapore ensuite le cyclopentadiène et le crotonaldéhyde restant sous vide.

Le liquide brun foncé est distillé sous vide et sous azote avec précaution afin de bien séparer le dicyclopentadiène parasite du produit formylé. On recueille 98g d'acroléine jaune très pâle, mélange des 2 isomères du formyl-5 méthyl-6 norbornène-2. Rdt. 56%.

b) Formylation de l'adduit: dihydroxyméthyl-5,5 méthyl-6 norbornène-2 16 ($R' = CH_3$), (JMM, F.M.)

Dans un ballon à trois cols muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on mélange 150cm^3 d'eau, 100cm^3 de méthanol, 115g de formol à 40% dans l'eau (1,5 mole) et 82g (0,6 mole) d'adduit-aldéhyde 15, quelques gouttes de phénolphtaléine et chauffe à 80°C. On ajoute alors 94g (0,6 mole) de potasse aqueuse à 35% par petites portions successives, chaque fois que le rose de la phénolphtaléine disparaît et de manière à garder sans chauffage extérieur la température à 80°C; une température supérieure est néfaste car le mélange brunit et le formol polymérise.

On épuise finalement la réaction en rajoutant en une fois 7,5g (0,06 mole) de formol aqueux à 40% et 40g (0,25 mole) de potasse à 35%. Au bout de 30 minutes on acidifie légèrement la solution refroidie par de l'acide chlorhydrique 1/1 jusqu'à pH 3-4.

Purification: le ballon est plongé dans de l'eau glacée et la suspension huileuse jaune clair est agitée 12 heures; il précipite ainsi un solide granuleux jaune qui est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau glacée puis convenablement pressé. Ce produit contient en tant qu'impuretés, de l'eau libre et fixée (l'adduit-diol cristallise avec de l'eau), du dicyclopentadiène et de l'adduit-aldéhyde.

On le chauffe lentement sous vide jusqu'à 140°C dans un ballon à distiller muni d'une courte tête de colonne. Lorsque toutes les impuretés volatiles ont distillé, le liquide se prend lentement en masse: il est coulé rapidement dans un mortier. On recristallise dans un mélange 4/1 en volume d'éther de pétrole et de benzène.

F (distillé): 121-122°C

F (recristallisé): 121,5 - 123°C.

Eb_1: 140-150°C.

La purification préconisée est préférée à la distillation sous vide vu le voisinage des points de fusion et d'ébullition qui rend l'opération difficile.

Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants (mélange exo et endo méthyl-3).

c) Pyrolyse rétrodiénique: éthylidène propanediol-1,3 14 (R' = CH_3), (F.M.)

Elle s'effectue dans le pyrolyseur à introducteur de solide décrit par Ph.Desaulles (23), à 520°C, sous léger courant d'azote, à raison de 40-50g à l'heure.
Purification: 15g de pyrolysat dans 100cm^3 de benzène sont traités par l'eau dans laquelle le diol est soluble. On extrait ensuite en continu la solution aqueuse par le chloroforme. La solution de chloroforme est sèchée sur sulfate de magnésium anhydre, évaporée sous vide et le résidu rapidement distillé dans un tube à boule. Eb_{13} ~ 135°C, n_D^{20} = 1,4811. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

d) Acétalisation du dihydroxyméthyl-5,5 méthyl-6 norbornène-2 16 (R' = CH_3)

Spiro- [(éthyl-2 dioxanne-1,3) -5,2'-(méthyl-3' norbornène-5')] (F.M)

90g (0,53 mole) d'adduit-diol, 90g (1,55 mole) de propionaldéhyde, 400mg d'acide p-toluène sulfonique dans 300cm^3 de benzène sont soumis à ébullition selon la méthode A_1. Après le traitement usuel on recueille par distillation 86g d'adduit-dioxanne. Eb_{14} 124°C, n_D^{20} = 1,4845, Rdt.: 78%. I.R.: ν C=C (norbornène) 1575, ν C-O-C-O (dioxanne) 1100,1035cm^{-1}, R.M.N. concordante, mélange exo-endo méthyl-3'.

Spiro [(tert.butyl-2 dioxanne-1,3)-5,2'-(méthyl-3' norbornène-5')] (F.M.)

90g (0,53 mole) d'adduit-diol, 55g (0,64 mole) de pivalaldéhyde, 400mg d'acide p-toluène sulfonique dans 300cm^3 de benzène. La distillation fournit 100g d'adduit-dioxanne, Eb_{15} 134°C, n_D^{20} = 1,4805, Rdt.: 79%. I.R.: ν C=C (norbornène) 1575, ν C-O-C-O (dioxanne) 1115,1045 cm^{-1}, R.M.N. concordante, mélange exo-endo méthyl-3'.

Spiro- [(dioxanne-1,3)-5,2'-(méthyl-3' norbornène-5')] (Ph.Desaulles)

31g (0,185 mole) d'adduit-diol, 8g de paraformaldéhyde équivalents à 0,27 mole de formol, 2,5g d'acide p-toluène sulfonique dans 300cm^3 de benzène; obtenu distillé 31g d'adduit-dioxanne,

n_D^{20} = 1,4998, Rdt.: 94%. I.R.: ν C=C (norbornène) 1585cm^{-1}, ν C-O-C-O- (dioxanne) 1176, 1100,1036cm^{-1}. R.M.N. concordante, mélange exo-endo méthyl-3'.

c) Pyrolyse rétrodiénique en alcoyl-2 éthylidène-5 dioxannes-1,3 13

Ethyl-2 éthylidène-5 dioxanne -1,3 13 e (F.M.)

Le réacteur est un tube inox Ø 14mm en forme d'U rempli de billes de verre qui offre alors un volume résiduel de 25cm^3. Il est plongé dans un four muni d'un régulateur de température de type bilame. L'alimentation en adduit liquide se fait à l'aide d'une microburette manuelle METROHM munie d'un micromoteur permettant l'avancement automatique du piston. Conditions de pyrolyse 460°C, alimentation: 25cm^3 à l'heure sous courant d'azote (100cm^3 à l'heure). Le pyrolysat recueilli par condensation donne à la distillation 50g de dioxanne, 13e, Rdt.: 85%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Tert.butyl-2 éthylidène-5 dioxanne-1,3 13f (F.M.)

Engagé en pyrolyse 100g d'adduit dioxanne à 420°C, 25cm^3 à l'heure. Obtenu à la distillation 59g de dioxanne 13f, Rdt.:82%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Ethylidène-5 dioxanne-1,3 13g (P.Desaulles)

Pyrolyse rétrodiénique à 430°C, 25cm^3 à l'heure. On obtient avec un rendement très faible dû à un charbonnement intense l'éthylidène-5 dioxanne-1,3 13g, Eb_{65} 78-80°C, n_D^{20} = 1,4623. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.

4 - PREPARATION DES ALCOXYTETRAHYDROPYRANNES 21

Allyloxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne 21e (F.M.)

Préparation type: selon la méthode D. On mélange à température ambiante 128g (1 mole) d'éthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne fraîchement distillé, 58g (1 mole) d'alcool allylique et trois gouttes d'acide chlorhydrique concentré; la température est maintenue à

25-30°C en plongeant l'erlenmeyer dans l'eau glacée: quand la température baisse nettement on abandonne le mélange à température ordinaire pendant une heure. On y ajoute ensuite quelques pastilles de soude. La distillation se fait également sur soude, à partir du mélange brut. On recueille 68g d'allyloxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne. Rdt.: 36%. Analyse: chromatographie gazeuse sur colonne 6m DOW 11 25% sur support CHROMOSORB, température 135°C. Spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Diméthoxy-2,6; méthoxy-2,éthoxy-6; diéthoxy-2,6 tétrahydropyrannes 21a, 21b, 21c (F.M.)

Il s'obtiennent simultanément, de la même manière que précédemment à partir de 40g (0,31 mole) d'éthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne, 10g (0,31 mole) de méthanol et 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La distillation pe met d'obtenir une fraction principale entre 75 et 79°C sous 12mm de mercure. La chromatographie analytique révèle trois constituants qui dans l'ordre des temps de rétention sont dans le rapport 1,5 et 1; ils ne sont séparables correctement qu'en chromatographie préparative. On isole ainsi et caractérise en R.M.N. dans le même ordre les tétrahydropyrannes 21a, 21b et 21c. Analyse: chromatographie comme précédemment. Spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Néopentoxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne 21d (F.M.)

A partir de 40g (0,31 mole) d'éthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne, 27,5g (0,31 mole) d'alcool néopentylique et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On obtient distillé 31g de tétrahydropyranne 21d pur. Rdt.: 46%.
Notons qu'on isole également une première fraction de diéthoxy-2,6 tétrahydropyranne.
Analyse: chromatographie comme précédemment. Spectres I.R. et R.M.N. concordants.

Cinnamyloxy-2 tétrahydropyranne (F.M.)

A partir de 84g (1 mole) de dihydro-3,4 pyranne, 100g (0,75 mole) d'alcool cinnamique et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Obtenu par distillation 125g de tétrahydropyranne 21f pur. Rdt.:77%. Analyse: spectres I.R. et R.M.N. concordants.
Eb°_{2}= 142, n^{20}_{D}= 1,5426.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.T.BALABAN, Rev.Roumaine Chim., 1967, 12, 875
2. C.H. DE PUY, R.W.KING, Chem.Rev., 1960, 60, 431
3. J.MATHIEU et J.VALLS, Bull.Soc.Chim., 1957, 1509
4. R.A. MALZAHN, Diss.Abstr., 1963, 23, 2698
5. R.C. COOKSON, S.R.WALLIS, J.Chem.Soc., 1966 (B), 1245
6. M.J.MOLERA, E.ARIZA, Ann.Real.Soc.Espana, 1960,56B,851
7. F.G.WATSON, Chem.Eng., 1964,54,106
8. F.WEISS, A.ISARD et R.BENSA, Bull.Soc.Chim.,1965,1358
9. F.WEISS, A.ISARD, A.LANTZ, G.BONNARD, Bull.Soc.Chim. 1965, 1732
10. F.WEISS, A.LANTZ, A.ISARD, Bull.Soc.Chim., 1965,3215
11. H.MEERWEIN, Methoden der Organischen Chemie, G.Thieme Stuttgart, 1965, tome VI/3
12. R.F.FISHER, C.W.SMITH, J.Org.Chem., 1960,25,319
13. W.L.HOWARD, N.B.LORETTE, J.Org.Chem., 1960,25,521
14. C.D.HURST, M.A.POLLACK, J.Am.Chem.Soc., 1938,60,1908
15. L.CLAISSEN, B. 1907,40,3903
16. D.TODD, S.TEICH, J.Am.Chem.Soc., 1953,75,1899
17. O.L.FISCHER, E.BAER, Helv.Chim.Acta, 1931, 18, 516
18. C.S.RONDESTVEDT, G.J.MANTELL, J.Org.Chem., 1962,2247
19. D.J.WEISSBLAT et coll., J.Am.Chem.Soc.,1953,75,5894
20. R.R.WHETSTONE (Shell Development), U.S.P. 2626283 (1950)
21. R.H.SANDERS (Hercules Powder), U.S.P. 2573678 (1947)
22. F.WEISS, A.ISARD, R.BENSA, Bull.Soc.Chim., 1965,1355
23. Ph.DESAULLES, Thèse Strasbourg, 1969

24. C.S.RONDESTVEDT, J.Org.Chem., 1961,2247

25. D.B.PATTISON, J.Org.Chem., 1957,662

26. R.H.HALL, B.K.HOWE, brevet anglais 698736 (1953)

27. R.H.HALL, B.K.HOWE, J.chem.Soc., 1951,2480

28. C.W.SMITH, D.G.NORTON, S.A.BAILLARD, J.Am.chem.Soc., 1952,74,2018

29. E.L.ELIEL, B.I.NOVAK, R.A.DAIGNAULT et V.G.BADDIG, J.Org.chem., 1965,2441

30. E.L.ELIEL, C.A.GIZA, J.Org.Chem., 1968,3754

31. E.L.ELIEL, N.L.ALLINGER, S.J.ANGYAL, G.A.MORRISON, Conformational Analysis, John Wiley éd., a)376, b)43

32. P.SAZLO, Bull.Soc.chim., 1964,2658

33. G.O.PIERSON, O.A.RUNQUIST, J.Org.chem., 1966,544

34. D.H.HIRSCH, R.I.HOAGLIN, D.G.KUBLER, J.Org.Chem., 1958,23,1083

35. R.MYERS, B.J.MAGERLEIN, G.W.STAFFEN, U.S.P.2.678.950 (1955)

36. S.SEARLES, R.LIEPINS, H.P.NASH, J.Org.Chem., 1960,30,36.

-_-_-_-

SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACETALS NON SATURES

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA PYROLYSE DES ACETALS NON SATURES.

par Francis MUTTERER, Jean-Marie MORGEN, Jean-Michel BIEDERMANN, Jean-Pierre FLEURY et Francis WEISS

Laboratoire de chimie organique générale,
Ecole Supérieure de Chimie 68- MULHOUSE.

Manuscrit reçu le 20.7.1969

RESUME

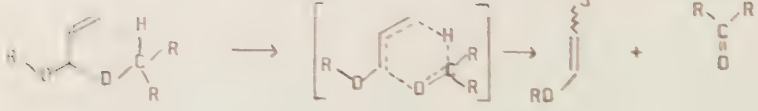
Les résultats expérimentaux de la pyrolyse des acétals non saturés à enchaînement allyloxy permettent de postuler deux types de transitions cycliques à six maillons, conduisant l'une à des propényléthers, l'autre à des esters. Ces transpositions sont mises en évidence tant sur des acétals linéaires que cycliques ou semicycliques (vinyl-2 dioxannes-1,3, alcoylidène-5 dioxannes-1,3, dioxep-1,3 ènes-5, allyloxy-2 tétrahydropyrannes). Les dérivés cycliques évoluent en général à une température plus élevée que les dérivés linéaires. Une série de propényléthers ou d'esters originaux provenant de ces scissions sont décrits.

Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité thermique des allyléthers et concluent à une scission monomoléculaire passant par un complexe activé cyclique à six centres (1,2,3). Le comportement thermique d'acétals non saturés à enchaînement allyloxy a été étudié de façon moins systématique: on connait la scission pyrolytique de quelques acétals linéaires d'aldéhydes saturés et d'alcools allyliques (4) et l'un d'entre nous a exploré la pyrolyse de structures méthylène-5 dioxannes-1,3 (5) et de diallylacétals d'acroléine (6); ce dernier type de réaction a permis d'accéder par une voie originale aux méthylène-2 glutaraldéhydes et à des aldéhydes β - δ éthyléniques, mais les résultats fragmentaires ne permettaient pas de proposer un mécanisme général.

Nous reportons ici les résultats expérimentaux de pyrolyses effectuées sur une série d'acétals non saturés linéaires ou cycliques dont la préparation est décrite dans un précédent mémoire (7). Nous nous placerons d'emblée dans l'optique d'un mécanisme concerté impliquant une transition cyclique à six centres qui rend mieux compte de la structure des produits de scission qu'un mécanisme radicalaire; nous verrons dans un prochain mémoire qu'une telle transition cyclique est également compatible avec la cinétique de la réaction et avec les résultats de la scission d'acétals deutériés.

Compte tenu de ces hypothèses, un squelette acétalique comportant une structure allyloxy pourra conduire à deux types de transitions suivant l'emplacement de la double liaison allylique:

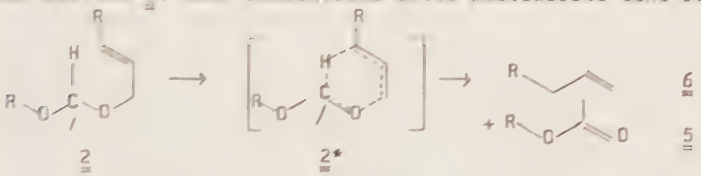
- dans le cas d'acétals dérivant d'aldéhydes éthyléniques $\underline{1}$, un hydrogène du reste alcoxy participe à la transition cyclique $\underline{1}^*$ et il se forme un propénylether $\underline{3}$ et un dérivé carbonyle $\underline{4}$. Nous observons



$\underline{1}$ $\underline{1}^*$ $\underline{3}$ $\underline{4}$

ce type de réaction sur des acétals linéaires comme les diallyl acétals d'acroléines ou cycliques comme les vinyl-2 dioxannes-1,3.

- Dans le cas d'acétals dérivant d'alcools allyliques 2 (acétals mixtes ou symétriques) c'est l'hydrogène acétalique qui sera inclus dans la transition cyclique 2*; celle-ci conduit à un ester 5 et une oléfine 6. Nous rencontrons cette possibilité dans des acétals



linéaires de vernyltoluènes du type allyloxy-2 tétrahydropyrannes, ou cycliques du type alcoylidène-5 dioxannes-1,3 et alcoyl-2 dioxep-1,3 ènes-5.

- On pourra bien entendu observer simultanément les deux types de scission si la structure de la molécule permet les deux transitions et c'est le cas des diallylacétals d'acroléine , des vinyl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 ou encore des vinyl-2 dioxep-1,3 ènes-5.

En réalité ce schéma relativement simple se complique fréquemment par suite de scissions ou de transpositions ultérieures des produits primaires - en particulier des propényléthers - ou même de réactions parallèles à caractère vraisemblablement radicalaire sur l'acétal de départ.

Nous présenterons nos résultats sous forme de tableaux mentionnant les conditions expérimentales (température, temps de contact, % molaire de transformation calculé sur l'acétal résiduel après pyrolyse), le ou les types de transition et enfin les produits de pyrolyse en résultant. Les derniers sont marqués d'un astérisque s'ils subissent partiellement une scission ou un réarrangement sous celle; si cette évolution secondaire est rapide au point d'empêcher l'isolement des produits primaires, ces derniers seront mentionnés entre parenthèses. Les conditions opératoires ont été choisies de manière à obtenir une évolution notable de l'acétal de départ tout en évitant des décompositions secondaires trop importantes. Enfin on trouve

la plupart du temps dans les pyrolysats des produits secondaires provenant d'autres possibilités de réaction de la molécule; nous ne les mentionnerons que s'ils tiennent une place importante dans la composition du pyrolysat.

1 - PYROLYSE D'ACETALS LINEAIRES

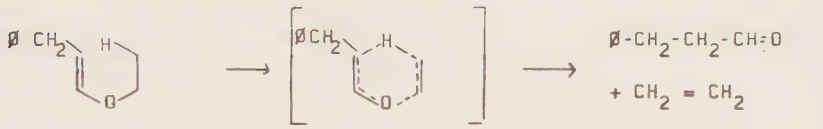
Les acétals d'aldéhydes éthyléniques et d'alcools saturés libèrent vers 450-500°C avec d'excellents rendements un alcoxy-1 propène et un aldéhyde saturé correspondant au reste alcoolique de l'acétal de départ (tableau I, acétals 7a à 7h). L'exemple le plus simple en est le diméthylacétal d'acroléine 7a qui libère du méthoxy-1 propène et du formol. La formation exclusive d'éthers à structure vinyloxy est parfaitement en accord avec une transition

7a

cyclique 1*. Celle-ci n'implique aucune orientation particulière de la géométrie des propényléthers formés. En fait les analyses chromatographiques et de spectroscopie R.M.N. mettent dans tous les cas en évidence un mélange cis/trans environ égal à 20/80. Il s'agit d'un mélange correspondant à l'équilibration thermique cis-trans de ces éthers: nous avons vérifié sur du trans n-propyloxy-1 propène pur que la mise en équilibre est rapide dans les conditions de pyrolyse et que l'on reforme le mélange cis-trans dans des proportions molaires identiques égales à 17/83, ce qui équivaut à un ΔG°_{450} de 1,9 Kcal/mole.

Une autre propriété de ces propényléthers connue pour leurs homologues vinyliques(8), est la scission sigmatropique en aldéhyde et oléfine à condition toutefois que leur reste alcoxyle possède un hydrogène sur le carbone en β de l'oxygène (transition 8*):

ainsi le phényl-3 éthoxy-1 propène-1 8 libère du phényl-3 propanal et de l'éthylène. Cette fragmentation devient évidemment im-



8 8*

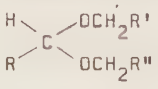
possible pour les dérivés méthoxy si bien que les éthers formés à partir des acétals 7a et 7e sont remarquablement plus stables. La transition 8* nécessite une énergie d'activation plus importante que la transition 1* qui part de l'acétal. Ceci permet l'isolement des éthers presque sans décomposition ultérieure à condition de se contenter d'un taux de transformation de l'acétal de 60 à 70%. Les conditions plus sévères du tableau I conduisent à une scission secondaire notable; cette dernière devient totale si l'on dépasse d'environ 30°C les températures indiquées.

Les acétals d'aldéhydes saturés et d'alcools allyliques, (acétals 7i à 7l mixtes ou symétriques, tableau I) libèrent un ester et une oléfine. A rendement égal, calculé à partir de l'acétal restant après pyrolyse, les températures nécessaires sont voisines de celles utilisées pour les acétals précédents: la transition 2* nécessite apparemment une activation voisine de celle de 1*mais les esters formés sont plus stables que les propényléthers. L'exemple le plus caractéristique de cette série est l'éthoxy-1 cinnamyloxy-1 éthane 7k:

7k

sa décomposition, propre, libère uniquement de l'acétate d'éthyle et de l'allylbenzène; l'oléfine formée témoigne de la migration spécifique de la double liaison en accord avec un état de transition pseudocyclique 2*. Un mécanisme produisant un radical mésomère propénylbenzène devrait conduire à l'oléfine la plus conjuguée

TABLEAU I - Pyrolyse d'acétals linéaires non saturés



7

	R	R'	R"	Conditions (1)	Transitions	Produits de pyrolyse	Réf.
7a	$CH_2=CH$	H	H	520,15,90	1*	$CH_3CH=CHOCH_3$ (80% trans) + CH_2O	F.M.
7b	$CH_2=CH$	CH_3	CH_3	480,15,90	1*	$CH_3CH=CHOC_2H_5$ * (80% trans) + CH_3CHO R.S. (3) C_2H_5CHO + C_2H_4	F.M.
7c	$CH_2=CH$	C_2H_5	C_2H_5	450,15,90	1*	$CH_3CH=CHOC_3H_7$ * (80% trans) + C_2H_5CHO R.S. C_2H_5CHO + $CH_3CH=CH_2$	F.M.
7d	$CH_3-CH=CH$	CH_3	CH_3	490,15,90	1*	$C_2H_5CH=CHOC_2H_5$ * (85% trans) + CH_3CHO R.S. $CH_3(CH_2)_2CHO$ + C_2H_4	F.M.
7e	$CH_2=C(CH_3)-$	H	H	490,15,85	1*	$(CH_3)_2C=CHOCH_3$ + CH_2O	F.M.
7f	$\emptyset CH=CH$	CH_3	CH_3	480,15,70	1*	$\emptyset CH_2CH=CHOC_2H_5$ * (85% trans) + CH_3CHO R.S. $\emptyset CH_2CH_2CHO$ + C_2H_4	F.M.
7g	$CH_2=C(CH_2)_2CN$	C_2H_5	C_2H_5	440,30,80	1*	$NC(CH_2)_2(CH_3)C=CHOC_3H_7$ (4) + C_2H_5CHO	J.M.B.
7h	$CH_2=C(CH_2)_2CN$	C_3H_7	C_3H_7	440,30,85	1*	$NC(CH_2)_2(CH_3)C=CHOC_4H_9$ (4) + C_3H_7CHO	J.M.B.
7i	C_2H_5	$CH_2=CH$	$CH_2=CH$	450,15,90	2*	$C_2H_5COOCH_2CH=CH_2$ + $CH_3CH=CH_2$	F.M.
7k	CH_3	$\emptyset CH=CH$	CH_3	480,15,80	2*	$CH_3COOC_2H_5$ + $\emptyset CH_2CH=CH_2$	F.M.
7l	X (2)	$CH_2=CH$	$CH_2=CH$	470,45,90	2*	X-$COOCH_2CH=CH_2$ * + $CH_3CH=CH_2$ R.S. tableau II	F.M.
7m	$CH_2=CH$	$CH_2=CH$	$CH_2=CH$	360,15,90	1* 2*	$CH_2=CHCH_2CH(CH_3)CHO$ + $CH_2=CHCHO$ $CH_2=CHCOOCH_2CH=CH_2$ + $CH_3CH=CH_2$	(6)
7n	$CH_2=C(CH_2)_2CN$	$CH_2=CH$	$CH_2=CH$	420,30,80	1* 2*	$CH_2=CHCH_2C(CH_3)(CH_2)_2CN$ + $CH_2=CHCHO$ $CH_2=C(CH_2)_2CN-COOCH_2CH=CH_2$ + $CH_3CH=CH_2$	J.M.B.

(1) température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

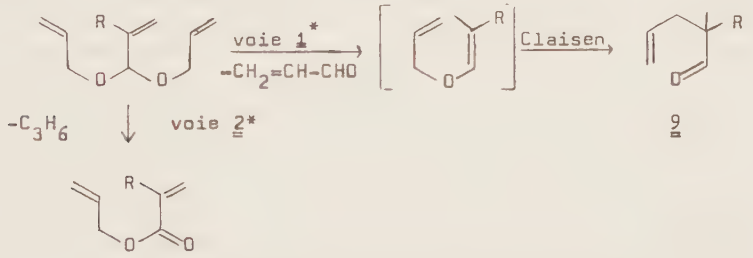
(2) X = $CH_2=CHCH_2OCH(CH_3)CH_2-$

(3) R.S.: réaction secondaire à partir de produit primaire marqué d'un astérisque

(4) il s'agit pour 80% des éthers cyanoéthyl-trans-butoxy resp.propoxy.

mais nous n'avons jamais pu observer la formation de β méthyl-styrène.

Les acétals diallyliques d'acroléines 7m et 7n donnent lieu à deux évolutions compétitives (6): ils conduisent d'une part normalement aux esters stables par une transition 2* et aux propényl-allyléthers instables par une transition 1*; ces derniers ne sont



pas isolés car ils se transposent totalement selon Claisen pour donner les aldéhydes γ-δ éthyléniques 9; le cas de l'acétal 7n (R=CH_2CH_2CN) est plus complexe encore car l'aldéhyde 9 formé est lui-même peu stable (9).

Les transitions 1* et 2* sont applicables à d'autres acétals linéaires plus amplement substitués. Ainsi les acétals d'α - cyanoéthylacroléine 7g et 7h donnent avec d'excellents rendements le propyloxy, resp. butyloxy-1 cyanoéthyl-2 propène-1 (transition 1*). Par ailleurs le tableau II décrit la pyrolyse du triallyloxy-1,1,3 butane 7l et illustre la complexité de ces réactions pyrolytiques quand les conditions structurales adéquates sont réunies.

A 400°C et avec un temps de contact court (15 sec.) on forme uniquement l'allyloxy-3 butanoate d'allyle 10 mais avec un rendement faible de 20% (transition 2*); quand on veut améliorer ce rendement et qu'on se place dans des conditions plus draconiennes (470°C, 45 sec.) il apparaît plusieurs produits nouveaux au détriment de l'ester 10. En effet ce dernier subit d'abord comme les allyléthers simples une scission sigmatropique et donne de l'acétoacétate d'allyle 11. Le fait que l'on puisse opérer de manière à produire uniquement l'ester 10 tend à démontrer que l'enchaînement allyloxy est plus réactif dans un acétal que dans un éther.

TABLEAU II - Pyrolyse à 480°C du triallyloxy-1,1,3 butane

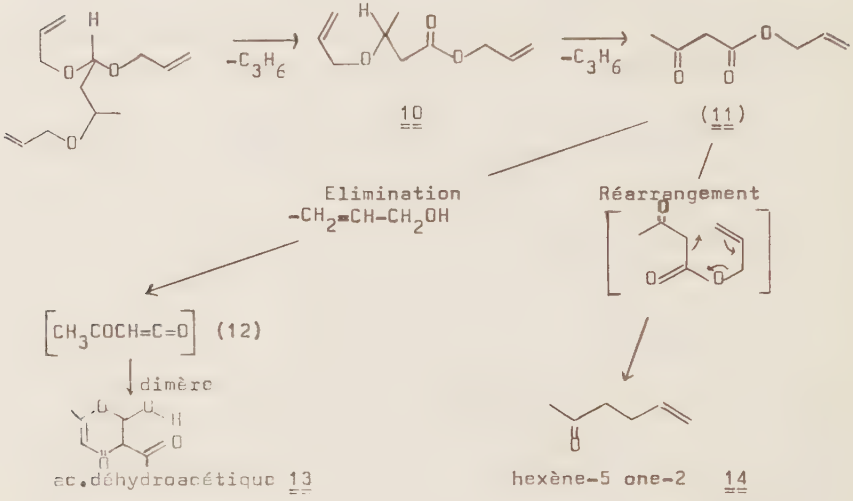
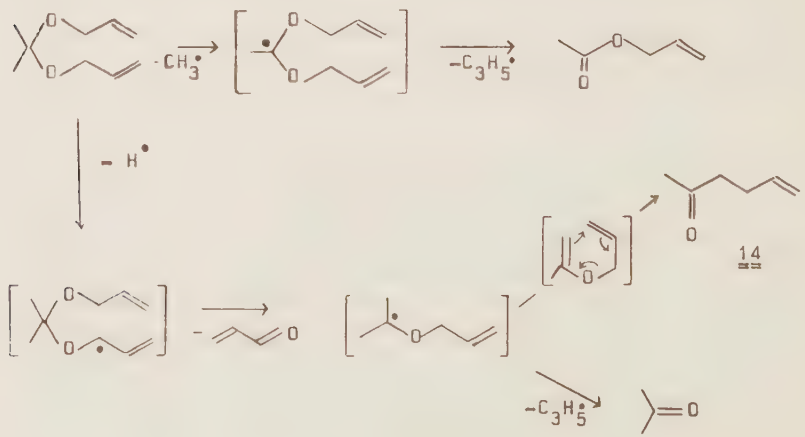


TABLEAU III - Pyrolyse à 520°C du diallylacétal d'acétone



L'acétoacétate 11 est apparemment fugace puisqu'il n'a pas été possible de l'isoler. Sa formation intermédiaire permet cependant d'expliquer les différents produits présents dans le pyrolysat: par élimination d'alcool allylique on forme le cétène 12 qui se dimérise en acide déhydroacétique 13; l'acétoacétate d'allyle peut également éliminer CO_2 par réarrangement pour former l'héxène-5 one-2 14 isolée elle aussi dans le pyrolysat (10, 11).

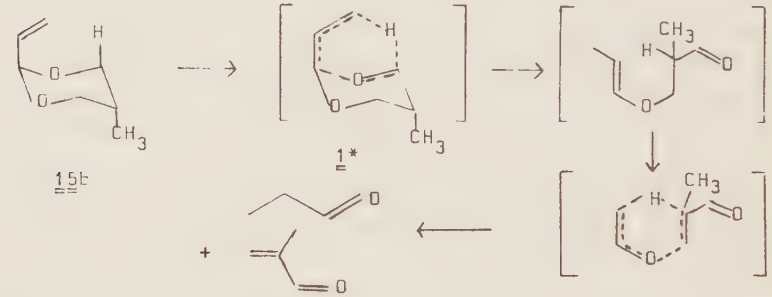
Dans cette série nous avons également engagé le diallylacétal d'acétone 7o qui ne peut conduire à une transition 2*, l'hydrogène acétalique étant remplacé par un reste méthyle. On constate par conséquent qu'aux températures et temps de contact usuels il est stable. A 450°C (temps de contact 45sec.) on accède cependant à des fragmentations multiples dont rend compte le tableau III. L'acétate d'allyle provient de l'expulsion primaire d'un radical $CH_3^{\bullet}$ suivie de celle d'un radical propényl $C_3H_5^{\bullet}$; l'élimination radicalaire d'un hydrogène allylique suivie de départ d'acroléine explique la présence d'héxène-5 one-2 14 (par transposition de Claisen) et d'acétone (par élimination d'un radical propényle). La chaîne initiée par le départ d'un hydrogène allylique est largement prédominante, ce qui semble parfaitement logique. Cet exemple montre que des scissions radicalaires sont également possibles sur des acétals à structure allyloxy, mais que des conditions plus sévères sont nécessaires: ceci se traduit alors par des possibilités de réactions variées, contrairement à l'évolution plus spécifique observée par voie concertée.

2 - PYROLYSE D'ACETALS CYCLIQUES : DIOXANNES-1,3

L'enchaînement réactif allyloxy permettant une transition 1* ou 2* peut être introduit de deux manières dans un cycle dioxannique. Ainsi les alcényl-2 dioxannes-1,3 15 mettent en jeu le reste vinyl-2 et un des hydrogènes sur les carbones 4 ou 6 du cycle, les alcoylidène-5 alcoyl-2 dioxannes-1,3 16, la double liaison exocyclique en 5 et l'hydrogène acétalique en 2; enfin les alcényl-2 alcoylidène-5 dioxannes 17 offrent les deux possibilités si bien que les deux types de transition entrent en compétition. On remarque en général l'augmentation notable de la température (50° à 100°C) nécessaire aux thermolyses par rapport aux acétals linéaires; ce fait est dû à

la structure partiellement rigide de ces molécules qui implique une énergie d'activation plus grande. L'inconvénient de la valeur élevée du seuil thermique de réaction est l'apparition de nombreux produits secondaires provenant d'une part de scissions du type radicalaire sur le dioxanne lui-même et de l'évolution du produit primaire de réaction d'autre part; l'obtention d'une réaction propre devient difficile et nécessite une optimisation soigneuse entre température et temps de contact.

Les alcényl-2 dioxannes-1,3 15 conduisent vers 540-580°C aux propényloxyaldéhydes correspondants par ouverture de cycle suivant 1*. A l'instar des propényl-alcoyléthers, ceux-ci se fragmentent à leur tour. Pourtant, contrairement au cas des acétals linéaires, le réarrangement des alcényl-2 dioxannes-1,3 nécessite une température telle que l'éther formé ne peut être mis en évidence:



15b 1*

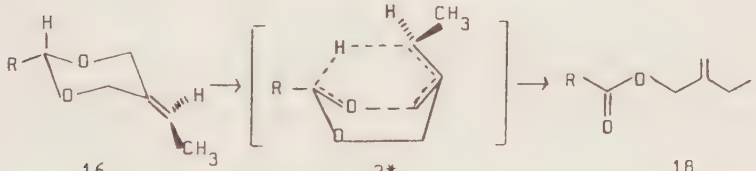
Le cas le plus simple, celui du vinyl-2 dioxanne-1,3 15a ne permet pas d'affirmer avec certitude que c'est bien cette suite de réaction qui a lieu: en effet le pyrolysat se compose essentiellement d'acroléine et de propionaldéhyde qui pourraient également provenir d'une scission radicalaire du cycle:

15a

Nous avons par conséquent engagé des dioxannes convenablement substitués tels 15b et 15c: l'expérience confirme effectivement que la réaction procède par succession des deux réarrangements décrits plus haut car 15b et 15c fournissent en majeure partie et en quantités équivalentes du propionaldéhyde d'une part et de la méthacroléine resp. de la pentène-3 one-2 d'autre part; l'acroléine provenant dans les deux cas d'une scission radicalaire n'est présente qu'en faibles quantités.

Le cas des autres dioxannes de cette série est plus complexe. Les dioxannes 15d et 15f sont remarquablement stables jusqu'à 580°C, au delà ils se décomposent partiellement en produits volatils non identifiés. Le dioxanne 15e libère surtout du crotonaldéhyde et du dioxanne saturé (propyl-2 dioxanne-1,3) à côté de faibles quantités des produits normalement attendus (butyraldéhyde et acroléine).

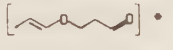
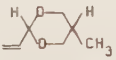
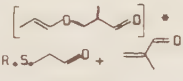
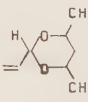
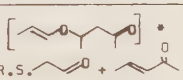
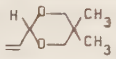
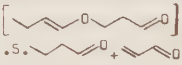
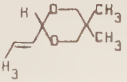
Les alcoyl-2 alcoylidène-5 dioxannes-1,3 16 (tableau V) conduisent vers 500-540°C aux esters 18 par ouverture du cycle dioxannique (5). La pyrolyse de ces dérivés est plus commode: les températures nécessaires sont un peu moins élevées, les temps de contact plus courts et les réactions secondaires moins importantes que dans le cas précédent. Il semblait à priori peu probable que ce réarrangement thermique procède par l'intermédiaire d'un pseudocycle de transition 2*, car l'appartenance de l'enchaînement allyloxy à un cycle ne favorise pas un état de transition à six centres, l'hydrogène acétalique en C_2 étant très éloigné du carbone méthylène en C_5 même dans une structure bateau:



16 2* 18

Malgré cette situation, l'ouverture du cycle en ester semble procéder par mécanisme concerté: les dioxannes 16e et 16f conduisent sélectivement aux esters de méthylène-2 n-butyle qui montrent que la double liaison a migré sélectivement lors du passage du dioxanne

TABLEAU IV - Pyrolyse des alcényl-2 dioxannes-1,3 15

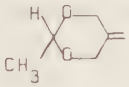
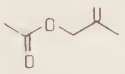
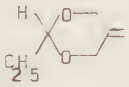
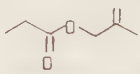
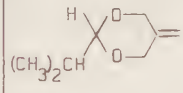
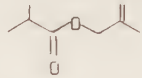
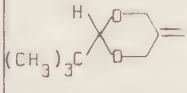
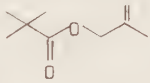
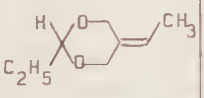
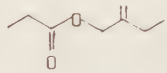
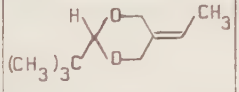
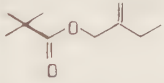
	Conditions (1)	Transi-tions	Produits de Pyrolyse (2)	Réf.
15a	550,120,40	1*		F.M.
15b  cis et trans	560,120,70	1*		F.M.
15c  CH_3 trans / CH_3 cis	540,120,70	1*		F.M.
	540,120, -	-	stable	
15d 	600,120,30	-	stable	F.M.
15e	540,120,70	1*	 dioxanne saturé	J.M.M.
15f 	600,120,30	-	stable	J.M.M.
15g	550,120,10	-	stable	J.M.M.

(1) température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

(2) R.S. réaction secondaire sur le produit primaire marqué d'un astérisque

R.A. réaction annexe sur le dioxanne de départ.

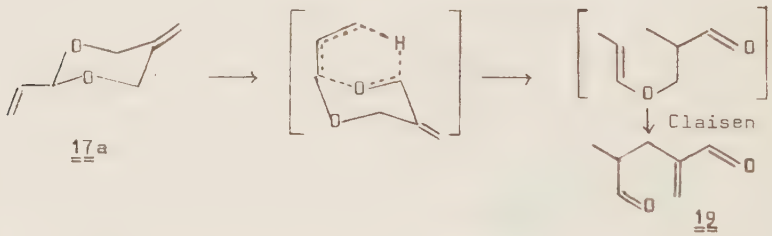
TABLEAU V - Pyrolyse des alcoyl-2 alcoylidène-5 dioxannes-1,3 16

		Conditions (1)	Transitions	Produits de pyrolyse	Réf.
16a		550,45,30	2*		J.M.M.
16b		550,45,40	2*		J.M.M.
16c		550,45,60	2*		J.M.M. et (5)
16d		550,45,70	2*		J.M.M.
16e		560,45,80	2*		F.M.
16f		550,45,80	2*		F.M.

(1) température °C, temps de contact sec, % molaire de transformation

à l'ester; des essais de pyrolyse simultanée de 16f à deutérium acétalique et de 16e normal montrent que l'ester 18 (R= éthyle) n'a subi aucune incorporation de deutérium et que l'ester 18 (R= t.butyle) est deutérié sur le carbone 3 du groupement méthylène-2 n butyle: ces résultats excluent l'expulsion radicalaire de l'hydrogène acétalique. Notons encore que la comparaison des taux de transformation des dioxannes 16a à 16d montre qu'une substitution croissante en position 2 favorise le réarrangement de façon régulière et que les esters de coupure 18 montrent une bonne stabilité. Quant aux réactions secondaires sur les dioxannes 16 eux-mêmes, elles n'apparaissent qu'au delà de 550°C(présence de méthacroléine provenant d'une ouverture radicalaire du cycle) (6).

Les alcényl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 17 subissent comme leur homologue linéaire 7m deux thermolyses compétitives (6); ainsi 17 a, par ouverture du cycle dioxanne selon une transition 1*, produit un vinylallyléther qui se transpose totalement selon Claisen en méthyl-4 méthylène-2 glutaraldéhyde 19:



17a 19

Par contre, une transition 2* conduit à l'acrylate de méthallyle normalement attendu. Dans tous les cas il se forme en outre une série de produits légers provenant apparemment de réactions secondaires du dioxanne de départ ou éventuellement du dialdéhyde et de l'ester de réarrangement.

Le tableau VI résume l'évolution des différents dioxannes 17 en ce qui concerne les produits issus des deux transitions 1* et 2*. Dans le tableau VII nous reportons quelques résultats quantitatifs montrant l'importance comparée des réactions secondaires des dioxannes 16 et 17 en fonction de la température. On remarque d'abord la réactivité bien plus grande d'une structure 17 par rapport à une

structure 16 (42% de 17a non transformé contre 93% pour 16b, à 500°C). Cependant, si la quantité d'ester formé à partir de 16 croît avec la température, il n'en est plus de même pour 17 puisque la somme des produits issus de transitions concertées (ester + dialdéhyde) passe par un maximum d'ailleurs peu élevé. Trois raisons semblent contribuer à la fois à la disparition rapide des dioxannes 17 et à celle des produits de réaction primaires:

- d'une part les fragmentations radicalaires initiales sont favorisées par le caractère polyallylique des cycles de type 17,
- d'autre part une substitution croissante du reste alcényl en position 2 défavorise une transition cyclique conduisant au dialdéhyde: ceci expliquerait la diminution du taux de ce dernier pour 17b; son absence totale dans le cas de 17c renforce ces présomptions d'autant plus que ce cas peut être mis en parallèle avec celui de 15e qui, comme nous l'avons vu plus haut, ne se réarrange que très peu suivant une transition 1*,
- enfin le caractère insaturé aussi bien des esters que des dialdéhydes formés rend ces derniers eux-mêmes sensibles aux dégradations radicalaires et contribue ainsi à un rendement observé médiocre.

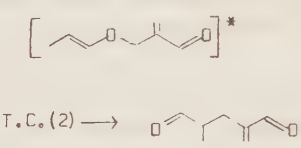
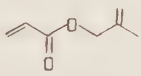
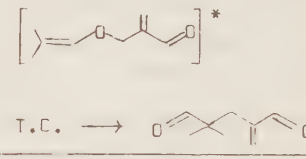
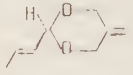
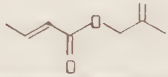
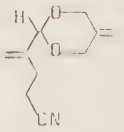
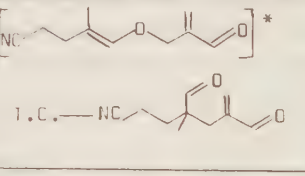
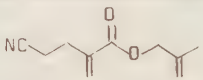
3 - GENERALISATION DES TRANSITIONS 1* ET 2* A D'AUTRES STRUCTURES ALLYLOXY.

Les dioxep-1,3 ènes-5 20a et 20b, homologues des dioxannes 16 et 17 libèrent le propionate, resp. acrylate de butène-3 yle normalement attendus; le déplacement spécifique de la double liaison parle également dans ce cas en faveur d'une ouverture de cycle de type 2*.

20 2*

Le vinyl-2 dioxep-1,3 ène-5 20b donne lieu par surcroît à l'ouverture concurrente 1*: le méthyl-2 vinyl-3 succinaldéhyde 19 obtenu

TABLEAU VI - Pyrolyse des alcényl-2 méthylène-5 dioxannes-1,3 17

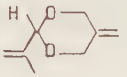
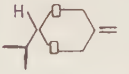
		Conditions (1)	Transitions	Produits principaux de pyrolyse	Réf.
17a		550,45,70	1*		J.M.M. et (5)
			2*		
17b		550,45,60	1*		J.M.M. et (5)
			2*		
17c		550,45,40	1*	—	J.M.M.
			2*		
17d		480,110,95	1*		J.M.B.
			2*		

(1) température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation.

(2) T.C.: Transposition de Claisen sur le vinyl-allyl éther primaire

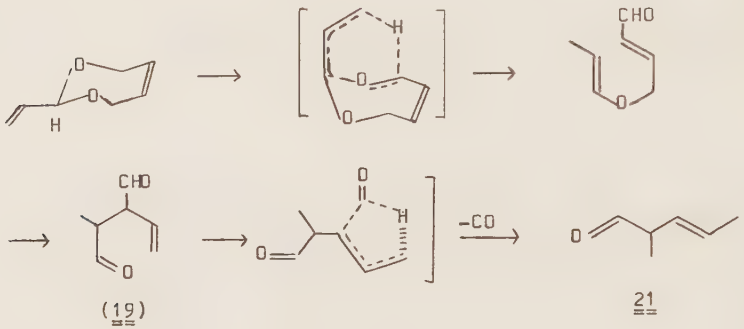
TABLEAU VII

Comparaison des taux de transformation des dioxannes 16 et 17 (1)

	Dioxanne	Température °C	% dioxanne non isomérisé	% ester	% dialdéhyde	% ester + dialdéhyde	% produits légers
17a		500	42	23	18	41	17
		550	32	26	15	41	29
		600	11	15	14	29	60
16b		500	93	5	-	5	2
		550	60	32	-	32	9
		600	26	42	-	42	25
17b		500	53	18	11	29	19
		550	38	24	15	38	24
		600	3	23	-	23	74
16d		500	81	6	-	6	3
		550	38	45	-	45	15
		600	15	59	-	59	40

(1) Composition en % pondéraux dans le pyrolysat.

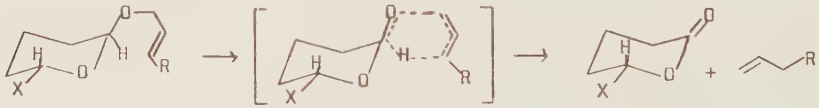
après transposition de Claisen n'a pu être isolé, car par décarbonylation immédiate, il mène au méthyl-2 pentène-3 al 21, produit principal de pyrolyse à côté de l'ester:



(19) 21

On peut constater sur 20b la même fragilité du cycle diallylique que sur les dioxannes 17 car dès qu'on dépasse 480°C de nombreux produits légers (fragmentations) apparaissent au détriment de l'oxépène et des produits primaires d'ouverture du cycle.

La pyrolyse de l'allyloxy-2 éthoxy-6 tétrahydropyranne 22a permet de comparer sur une seule et même molécule la réactivité thermique de deux hydrogènes acétaliques dont l'un seul peut donner une transition à six maillons avec le reste allyle. On isole effectivement avec un excellent rendement l'éthoxy-6 tétrahydropyrone-2 23a, ce qui démontre par conséquent la réactivité thermique sélective de l'enchaînement acétalique allylique en C_2:



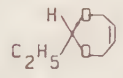
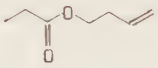
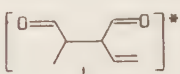
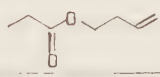
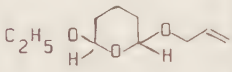
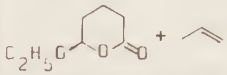
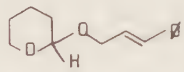
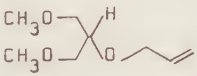
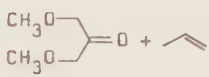
22a R=H, $X=OC_2H_5$

22b R=Ø, X=H

23,a,b

notons toutefois la faible concurrence des réactions d'élimination d'alcools (présence de 10% en poids d'un mélange équimolaire d'al-

TABLEAU VIII - Généralisation des transitions 1* et 2*

		Conditions (1)	Transitions	Produits de pyrolyse	Réf.
20a		500,80,75	2*		F.M.
20b		480,80,90	1*	 R.S.(2)	F.M.
			2*		
22a		440,120,90	2*	 R.A.(3) éliminations	F.M.
22b		450,120,80	2*	R.A. éliminations	F.M.
24		510,80,70	1*		F.M.

(1) température °C, temps de contact (sec), % molaire de transformation

(2) R.S. réaction secondaire sur le produit primaire marqué d'un astérisque

(3) R.A. réaction annexe sur le tétrahydropyranne de départ.

cools éthylique et allylique d'une part et d'éthoxy-2 resp. allyloxy-2 dihydro-3,4 pyranne d'autre part). Afin de vérifier la migration de la double liaison lors de la scission concertée, nous avons pyrolysé le cinnamyloxy-2 tétrahydropyranne 22b: on obtient bien la tétrahydropyrone 23b et sélectivement l'allylbenzène; une faible réaction d'élimination se manifeste comme pour 22a (présence d'un peu d'alcool cinnamique et de dihydro-3,4 pyranne.

Enfin, nous mentionnons la pyrolyse de l'allyloxy-2 diméthoxy-1,3 propane 24: conçue dans un but préparatif elle devait nous permettre d'accéder de manière commode à la diméthoxy-1,3 acétone; on obtient effectivement le produit attendu avec un rendement de 40% à 510°C ce qui, comparé aux résultats sur des alcoyl-allyléthers simples est peu élevé (2,3).

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PRODUITS DE DEPART

Les acétals pyrolysés sont décrits dans le mémoire précédent (7) à l'exception de:

-vinyl-2 méthyl-5 dioxanne-1,3, mélange des isomères cis et trans (F.M.)

On engage à ébullition 130g (2,3 moles) d'acroléine, 180g (2 moles) de méthyl-2 propanediol-1,3, 1,2g d'acide p-toluène sulfonique et 200cm^3 de chlorure de méthylène. On élimine l'eau de réaction par entraînement azéotropique en six heures; on neutralise la solution par du carbonate de cuivre, filtre, évapore sous pression réduite le chlorure de méthylène et distille. On obtient 185g de dioxannes (Rdt. 72%), Eb_{80} 85-90°C, n^{20}_D= 1,4372.

La chromatographie gazeuse montre qu'il s'agit d'un mélange d'isomères cis-trans dans le rapport molaire 19/81; les spectres R.M.N. et I.R. sont en accord avec la structure dioxannique (isomère cis: doublet CH_3 axial à 74Hz, massif H acétalique axial à 292Hz - isomère trans: doublet CH_3 équatorial à 41Hz, massif H acétalique à 287Hz).

-diméthoxy-1,3 allyloxy-2 propane (F.M.)

On équipe un réacteur à quatre cols d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre. On ajoute goutte à goutte à une fine suspension de 39g (1 mole) d'amidure de sodium dans 150cm^3 de benzène 120g (1 mole) de diméthoxy-1,3 propanol-2 préparé selon (12). On chauffe ensuite pendant 30 minutes à 60°C, on ajoute alors goutte à goutte 121g (1 mole) de bromure d'allyle: la solution se trouble rapidement et le bromure de sodium précipite; la réaction se continue sans chauffage. A la fin on maintient par chauffage la solution à 70-80°C pendant une

heure. Le bromure de sodium est filtré; la solution benzénique est lavée trois fois à l'eau, sèchée par le chlorure de calcium puis distillée. On recueille 125g (Rdt. 78%) de diméthoxy-1,3 allyloxy-2 propane pur, Eb_{13} 73°C, n_D^{20} = 1,4246, spectres I.R. et R.M.N. concordants.

2 - CONDITIONS DE PYROLYSE

Le réacteur de pyrolyse est un tube en acier inoxydable ou en quartz, en forme d'"U", plongé dans un four thermostaté. On injecte les produits par l'intermédiaire d'une burette à piston automatique délivrant un volume constant de liquide (6 à 27cm^3 par heure). On assure un balayage constant du réacteur par de l'azote sec (0,1 à 0,6 l. à l'heure). Le pyrolysat est condensé directement à la sortie du tube de pyrolyse dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant refroidi par une circulation de méthanol à -25°C.

Les conditions de pyrolyse indiquées dans les différents tableaux appellent les commentaires suivants:

- l'écart maximum de température en cours de pyrolyse est de $\pm$ 5°C par rapport à la valeur indiquée,
- les temps de contact ont été calculés pour un acétal de masse moléculaire moyenne 150 à 500°C; il est en effet difficile d'indiquer une valeur absolue exacte pour une alimentation sous forme liquide dans un tube en U comportant deux points froids (entrée et sortie du four). Notons encore que le volume utile intervenant dans le calcul correspond à un tube rempli de billes de verre sauf pour les temps de contact élevés (120 sec.) dans lequel cas le réacteur a été utilisé vide.
- Les taux de transformation sont calculés en rapportant la quantité d'acétal résiduel après pyrolyse à la quantité injectée; les analyses chromatographiques sont faites une fois le réacteur en régime afin d'éviter au mieux les réactions produites par des parois non passivées.

3 - ANALYSE DES PYROLYSATS

Les substances volatiles couramment rencontrées dans ce domaine tels que acroléine, crotonaldéhyde, méthacroléine, alcool allylique, sont caractérisées par leurs temps de rétention en chromatographie gazeuse, comparés à ceux d'échantillons témoins. En ce qui concerne les produits plus élaborés on procède à un premier fractionnement du pyrolysat brut sur une petite colonne à distiller à bande tournante; les substances sont ensuite purifiées par chromatographie gazeuse préparative en vue de l'analyse spectroscopique. Nous avons couramment utilisé tant pour la chromatographie analytique que préparative les phases REOPLEX et SE 30 sur support CHROMOSORB W resp. W HMDS. Nous avons travaillé à l'aide d'un modèle analytique GIRDEL ou INTERSMAT IGC 12 et préparatif AEROGRAPH A 700. Les spectres infrarouges sont réalisés sur un appareil PERKIN ELMER 21. Les spectres de R.M.N. sont enregistrés à 60 MHz sur un spectromètre VARIAN A-60, le solvant, sauf indication contraire dans le texte, est le tétrachlorure de carbone; la référence interne est le tétraméthylsilane.

a) alcoxy-1 propènes, obtenus à partir de dialcoylacétals d'aldéhydes α-β éthyléniques.

Nous reportons dans le tableau IX différentes caractéristiques de ces éthers; la proportion relative cis/trans est déterminée par évaluation en R.M.N. des intégrations H_b (cis) et H_b (trans) et par chromatropraphie gazeuse.

b) esters de pyrolyse provenant d'alcoylidène-5 dioxannes-1,3

Il s'agit d'esters nouveaux soit, plus généralement, d'esters déjà décrits. Ils sont identifiés par spectroscopie I.R. et R.M.N. ou par comparaison de leurs caractéristiques physiques (n_D^{20}, spectre I.R., temps de rétention en chromatographie gazeuse) avec celles d'esters témoins préparés à partir de l'acide et de l'alcool correspondants.

- pivalate de méthylène-2 butyle
  obtenu à partir de 16f; Eb_{91} = 112°, n_D^{20} = 1,4283
  I.R.: ν C=O = 1740, ν C=C = 1660, ν C-O = 1145cm^{-1}
  R.M.N.: nous donnons pour ce premier ester l'interprétation du

TABLEAU IX - Alcoxy-1 propènes

Ether (acétal de départ)	Eb°C, n_D^{20} [(Litt.); Eb°C, n_D^{20}]	I.R. cm^{-1}	R.M.N., déplacements chimiques et constantes de couplage en Hz; spectre à 60MHz dans CCl_4, réf.interne T.M.S. (1)
$CH_3CH{=}CHOCH_3$ cis/trans = 33/67 (7a)	46-48/740, 1,3936 [(13), cis 45,5/760, 1,3908 trans, 47/760, 1,3901]	C=C 1655 1675	trans: Ha à 248 (sxt.), Hb à 344 (oct.), Jab = 13 cis : Ha à 227 (qt.), Hb à 318 (oct.), Jab = 6,5
$CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ cis/trans = 20/80 (7b)	71-76/740, 1,4040 [(13), cis 70/760, 1,3980 trans, 76/760, 1,3981]	C=C 1660 1675	trans: Ha à 255 (sxt.), Hb à 345 (oct.), Jab = 12 cis : Ha à 232 (qt.), Hb à 328 (oct.), Jab = 6
$CH_3CH{=}CHOC_3H_7$ cis/trans = 20/80 (7c)	cis 94/734, 1,4064 trans 101/734, 1,4075 [(13), cis 95/760, 1,4061 trans 100/760, 1,4071]	C=C 1665 1680	trans: Ha à 277 (sxt.), Hb à 367 (oct.), Jab = 12,5 cis : Ha à 254 (qt.), Hb à 349 (oct.), Jab = 6
$CH_3CH_2CH{=}CHOC_2H_5$ cis/trans = 15/85 (7d)	93-98/745, 1,4065 [(14) trans 99/760, 1,4072 cis 92/760, 1,4054]	C=C 1660 1675	trans:(15) Ha à 279 (qt.), Hb à 368 (sxt.) Jab = 13 cis :(15) Ha à 257 (qd.), Hb à 355 (sxt.), Jab = 6,5
$(CH_3)_2C{=}CHOCH_3$ (7e)	70/745, 1,4048 [(15) 72/760, 1,4039]	C=C 1700	Hb à 335 (m)
$\phi CH_2CH{=}CHOC_2H_5$ cis/trans = 15/85	115/15, 1,5081	C=C 1600 1675	trans: Ha à 288 (qt.), Hb à 377 (sxt.) Jab = 13 $\phi\underline{CH_2}$ à 192 (qd.), J = 7 et 1,5
(7f)			cis : Ha à 270 (qd.), Hb à 357 (sxt.), Jab = 6 $\phi\underline{CH_2}$ à 203 (qd.), J = 7 et 1,5
$CH_3C(CH_2)_2CN{=}CHOC_3H_7$ (2) Z/E = 21/79 (7g)	95-97/10, 1,4495 (Z) 1,4462 (E)	C=C 1683 C≡N 2255	E: Hb à 358 (m) Z: Hb à 355 (m)
$CH_3C(CH_2)_2CN{=}CHOC_4H_9$ (2) Z/E = 18/82 (7h)	115/9, 1,4502 (Z) 1,4478 (E)	C=C 1682 C≡N 2250 (Z) 2255 (E)	E: Hb à 355 (m) Z: Hb à 352 (m)

(1) qd = quadruplet, qt = quintuplet, sxt = sextuplet, oct. = octuplet, m = multiplet

(2) nomenclature Z et E d'après la proposition de J.E.Blackwood et coll., J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 509; l'isomère E, le moins encombré, étant prédominant.

spectre dans son entier; en ce qui concerne les esters suivants, nous n'indiquerons plus que les déplacements chimiques des protons OCH_2 et $CH_2=C\langle$, l'allure générale étant invariablement la même. Dans ce cas précis nous avons 18 protons à l'intégration se répartissant ainsi:
3 H (t) à 65Hz, 2 H (qd) à 126Hz, J = 8Hz (C_2H_5); 9 H (s) à 73 Hz ($(CH_3)_3C$); 2 H (massif à couplage allylique faible) à 269 Hz (OCH_2); 1 H (m) à 293, 1 H à 299 Hz ($CH_2=C$).

- propionate de méthylène-2 butyle
  obtenu à partir de 16e; $Eb_{80} = 95°$, $n_D^{20} = 1,4258$
  I.R.: ν C=O = 1745, ν C=C = 1660, ν C-O = 1180cm^{-1}
  R.M.N.: 14 protons, 2 H à 274 Hz (OCH_2) et 1 H (m) à 297 Hz, 1 H (m) à 300Hz ($CH_2=C$).

- propionate de n butène-3 yle
  obtenu à partir de 20a; $Eb_{110} = 85°$, $n_D^{20} = 1,4236$
  I.R.: ν C=O = 1745, ν C=C = 1645, ν C-O = 1190cm^{-1}
  R.M.N.: 12 protons, 2 H (t) à 246Hz (OCH_2), 3 H (m) entre 290 et 370Hz, caractéristiques d'un groupe $CH_2=CH$ d'un système A B C D_2.

- acrylate de n butène-3 yle
  obtenu à partir de 20b; $Eb_{102}=83°$, $n_D^{20} = 1,4308$
  I.R.: ν C=O = 1735, ν C=C = 1645 et 1625, ν C-O = 1192cm^{-1}
  R.M.N.: 10 protons, 2 H (t) à 251Hz (OCH_2), 3 H (m) entre 340 et 380Hz, caractéristiques d'un groupe $CH_2=CH$ acrylique A B X et 3 H(m) entre 290 et 390Hz caractéristiques d'un groupe $CH_2 = CH$ d'un système A B C D_2.

- acétate de méthallyle
  obtenu à partir de 16a; $n_D^{20} = 1,4160$, $D_4^{20} = 0,9122$; produit témoin: $n_D^{20} = 1,4134$, $D_4^{20} = 0,9145$; [Litt. (16) $n_D^{20} = 1,4129$, $D_4^{20} = 0,9239$].
  I.R.: ν C=O = 1740, ν C=C = 1650, ν C-O = 1218cm^{-1} en accord avec le spectre du produit témoin.

- propionate de méthallyle

obtenu à partir de 16b; n_D^{20} = 1,4220, D_4^{20} = 0,9095; produit témoin: n_D^{20} = 1,4164, D_4^{20} = 0,9130; [Litt.(16) n_D^{20} = 1,4270, D_4^{20} = 0,9143].
I.R.: νC=O = 1740, νC=C = 1650, νC-O = 1175cm^{-1}, en accord avec le spectre du produit témoin.

- isobutyrate de méthallyle:

obtenu à partir de 16c; n_D^{20} = 1,4198, D_4^{20} = 0,9065; produit témoin: n_D^{20} = 1,4160, D_4^{20} = 0,8990; Réf.(5).
I.R.: νC=O = 1740, νC=C = 1650, νC-O = 1184, 1150cm^{-1} en accord avec le spectre du produit témoin.

- pivalate de méthallyle

obtenu à partir de 16d; n_D^{20} = 1,4096, D_4^{20} = 0,8815; produit témoin: Eb_{750} = 154°, n_D^{20} = 1,4078, D_4^{20} = 0,8840.
I.R.: νC=O = 1730, νC=C = 1660, νC-O = 1155cm^{-1}.
R.M.N.: 16 protons, 2 H à 254Hz (OCH_2), 2 H (m) à 292Hz (CH_2=C).

- acrylate de méthallyle

obtenu à partir de 17a; n_D^{20} = 1,4420, D_4^{20} = 0,9254; produit témoin: n_D^{20} = 1,4350, D_4^{20} = 0,9260 [Litt.(17): n_D^{20} = 1,4385, D_4^{20} = 0,9275].
I.R. C=O = 1725, C=C = 1625, C-O = 1180cm^{-1}, en accord avec le spectre du produit témoin.

- méthacrylate de méthallyle

obtenu à partir de 17b [Litt.(17)], polymérisation rapide; temps de rétention et I.R. identiques à ceux de l'ester synthétisé.
I.R.: νC=O = 1725, νC=C = 1635, νC-O = 1160cm^{-1}.

- crotonate de méthallyle

obtenu à partir de 17c; n_D^{20} = 1,4563, D_4^{20} = 0,9182; produit témoin: Eb_{742} = 154°, n_D^{20} = 1,4502, D_4^{20} = 0,9170.
I.R.: νC=O = 1725, νC=C = 1650, νC-O = 1170cm^{-1}, en accord avec le spectre du produit témoin.

e) esters ou lactones obtenus à partir de divers acétals

- tétrahydropyrone-2

obtenu à partir de 22b; Eb_{140} ~ 95°, n_D^{20} = 1,4512 [Litt.(18)

Eb_{760} = 219°, n_D^{20} = 1,4503] .
I.R.: νC=O = 1735, νC-O = 1235cm^{-1}.
R.M.N.: 8 protons, 2 H (t) à 257Hz ($-CH_2O$), 2 H(m) à ~147Hz (CH_2CO-) et 4 H (m) à ~112Hz (CH_2-CH_2).

- éthoxy-6 tétrahydropyrone-2
obtenu à partir de 22a; Eb_{150} ~ 120°, n_D^{20} = 1,4488
I.R.: νC=O =1745, νC-O = 1225 cm^{-1}.
R.M.N.: 12 protons, 3 H (t) à 74Hz, 2 H (m) à 224Hz, J=8Hz (OC_2H_5), 4 H (m) à 115Hz (CH_2-CH_2), 2H (m) à 145Hz (CH_2-CO), 1 H(t) à 320Hz (H acétalique).

- allyloxy-3 butanoate d'allyle
obtenu à partir de 71; n_D^{20} = 1,4368 .
I.R.: νC=O = 1740, νC=C = 1650, νC-O 1175cm^{-1}.
R.M.N.: 16 protons, 3 H (d) à 71Hz, J = 6Hz (CH_3), 1 H(qt) à 228Hz J=6Hz (CH), 2 fois 3 H vinyliques d'un système A B C X_2.

- cyanoéthyl-2 acrylate d'allyle
obtenu à partir de l'acétal 7n; Eb_4 = 103-105°
I.R.: νC≡N = 2250, νC=O = 1717, νC=C = 1650, 1631, νC-O = 1136, 1192 cm^{-1}.
R.M.N.: 11 protons, 4 H (s) à 159Hz (CH_2-CH_2), 2 H (m) à 230Hz (CH_2O), 1 H à 348Hz et 1 H à 382Hz ($CH_2=C<$) et 3 H entre 305 et 380Hz caractéristiques d'un système A B C X_2 ($CH_2=CH$).

- acétate d'allyle
obtenu à partir de 7o; Eb_{745} ~ 97°, n_D^{20}= 1,4054 [Litt.(18) Eb_{760}= 103°, n_D^{20} = 1,4049]
I.R.: νC=O = 1745, νC=C (faible) = 1650, νC-O = 1230cm^{-1}.
R.M.N.: 8 protons, spectre en accord avec la structure.

- propionate d'allyle
obtenu à partir de 7i; n_D^{20} = 1,4095 [Litt. (19) n_D^{20} = 1,4105]
I.R.: νC=O = 1740, νC=C (faible) = 1645, νC-O = 1175cm^{-1}.
R.M.N.: 10 protons, spectre en accord avec la structure.

d) aldéhydes obtenus à partir d'acétals α - β éthyléniques

- cyanoéthyl-2 méthyl-2 pentène-4 al

obtenu à partir de 7n; Eb_4 = 109°, n_D^{20} = 1,4634

I.R.: νC≡N = 2255, νC=O = 1725, νC=C = 1642cm^{-1}.

R.M.N.: 13 protons, 3 H à 67Hz (CH_3), 3 H entre 295 et 365 Hz, caractéristiques d'un système A B C D_2 (CH_2=CH), 1 H à 562Hz (H aldéhydique).

- cyanoéthyl-4 méthyl-4 méthylène-2 glutaraldéhyde

obtenu à partir de 17d; Eb_4 = 130-140°C

I.R.: νC≡N = 2250, νC=O 1723 et 1685 (conj.), νC=C = 1623cm^{-1}

R.M.N.: 13 protons, 3 H à 65Hz (CH_3), 1 H à 372 et 379Hz (CH_2=C<), 1 H à 562 et 565Hz (2 protons aldéhydiques).

- méthyl-4 resp. diméthyl-4,4 méthylène-2 glutaraldéhydes

obtenus à partir des dioxannes 17a resp. 17b: cf réf.(5).

e) divers autres produits obtenus au cours des pyrolyses

- hexène-5 one-2

obtenue à partir de 71; n_D^{20}= 1,4253 [Litt. (18), n_D^{20}= 1,4213]

I.R.: νC=O = 1720, νC=C = 1645cm^{-1}.

R.M.N.: 10 protons, 3 H (s) à 124Hz (CH_3), 4 H (m) à ~ 140Hz (CH_2-CH_2), 3 H entre 280 et 360Hz, caractéristiques d'un système A B C D_2 (CH_2=CH) .

- méthyl-2 pentène-3 al

obtenue à partir de 20b; n_D^{20} = 1,4482

I.R.: νC=O = 1725, νC=C = 1670cm^{-1}

R.M.N.: 10 protons, 3 H (d) à 68Hz (CH_3-CH), 3 H (m) à 105Hz (CH_3-CH=), 1 H (qt) à 178Hz, 2 H entre 310 et 360Hz (CH=CH), 1 H (d) à 576Hz (H aldéhydique).

- pentène-3 one-2

obtenue à partir de 15c; Eb_{745} ~ 114°, n_D^{20}= 1,4350 [Litt.(18) Eb_{760} = 122°, n_D^{20}= 1,4390]

I.R.: νC=O = 1685, νC=C = 1640cm^{-1}.

R.M.N.: 8 protons, 3 H (2d) à 118Hz, J=6,5 et 1,5Hz(CH_3-C=), 3 H (s) à 130Hz (CH_3CO), 1 H (2qd) à 360Hz, J=16 et 1,5Hz, 1 H (2qd) à 407Hz, J=16 et 6,5Hz.

- phényl-3 propanal

obtenu à partir de 7f; $Eb_{12} \sim 105°$, $n_D^{20} = 1,5274$ [Litt.(18), Eb_{760}=280, n_D^{20}= 1,5263]

I.R.: ν C=O = 1735cm^{-1}.

R.M.N.: 10 protons,4 H à ~ 165Hz (CH_2-CH_2), 5 H (s) à 430Hz (C_6H_5), 1 H (t) à 574Hz (H aldéhydique).

- diméthoxy-1,3 acétone

obtenue à partir de 24; $Eb_{29} = 95°$, $n_D^{20} = 1,4195$ [Litt.(12): Eb_{18}= 78°, $n_D^{20} = 1,4174$]

I.R.: ν C=O = 1742, ν C-O = 1105 et 1205cm^{-1}.

R.M.N.: 10 protons, 6 H (s) à 202Hz (CH_3) et 4 H (s) à 244Hz (CH_2).

- acide déhydroacétique

obtenu à partir de 71; F = 108° [Litt.(18) F = 109°], spectre I.R. et R.M.N. concordants.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.A. MALZAHN, Diss.Abstr., 1963, 23, 2698
2. R.C. COOKSON, S.R.WALLIS, J.chem.Soc., 1966 (B), 1245
3. M.J. MOLERA, E.ARIZA, Ann.Real.Soc.Espana, 1960, 56B, 851
4. H. CHAFETZ, U.S.P. 3.079.429 (1963)
5. F.WEISS, A.ISARD, R.BENSA, Bull.Soc.chim., 1965, 1358
6. F.WEISS, A.LANTZ, A.ISARD, Bull.Soc.chim., 1965, 3215
7. F.MUTTERER, J.M.MORGEN, J.M.BIEDERMANN, J.P. FLEURY, F.WEISS, Bull.Soc.chim., 1969, sous presse
8. M.J. MOLERA, J.A.LOPEZ QUITOS, Ann.Real.Soc.Espana, 1958, 54B, 137
9. J.M. BIEDERMANN, Thèse Strasbourg, 1968
10. A.T. BALABAN, Rev.Roumaine Chim., 1967, 12, 875
11. W.KIMEL, A.C.COPE, J.Am.chem.Soc., 1943, 65, 1992
12. H.R. HENZE, B.G.ROGERS, J.Am.chem.Soc., 1939,61,434
13. W.ROTTIG, O.LIETHEN, brevet allemand 1.019.090,(1957)
14. J.C.MARTIN, V.WILSON GOODLETT, R.D.BURPITT, J.Org.chem. 1965, 4309
15. M.FARINA, M.PERALDO, G.BRESSAN, chem. and. Ind., 1960,42, 967
16. J.D. RYAN et F.B. SHAW, J.Am.chem.Soc., 1940, 3469
17. C.H.FISCHER, C.E.REHBERG, L.T. SMITH, J.Am.chem.Soc.,1943, 65, 766 et 1005
18. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 48° Ed.1967-1968
19. G.H. JEFFERY, A.I.VOGEL, Chem.Soc., 1948, 663.

SCISSIONS SIGMATROPIQUES D'ACETALS NON SATURES

III. ESSAIS SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION EN PHASE GAZEUSE DU DIALLYLACETAL DE PROPIONALDEHYDE ET DU DIMETHYLACETAL D'ACROLEINE.

par Francis MUTTERER, Pierre BAUMGARTNER et Jean-Pierre FLEURY

Laboratoire de chimie organique générale,
Ecole Supérieure de Chimie 68-MULHOUSE.

Manuscrit reçu le

RESUME

On a étudié la cinétique de décomposition en phase gazeuse de deux acétals non saturés à l'aide d'un dispositif comportant quelques conceptions nouvelles quant à l'introduction des produits et à la mesure des pressions. On trouve qu'aussi bien le diallylacétal de propionaldéhyde que le diméthylacétal d'acroléine suivent une évolution du premier ordre, dans le domaine de pression allant de 40 à 250mm de mercure. Dans le premier cas l'énergie d'activation est de 36 Kcal/mole et l'entropie d'activation de -15 U.E. à 320°C dans le deuxième cas, ΔE = 35 Kcal/mole et $\Delta S^{\neq}$ = -19.5. U.E.
On conclut à un mécanisme intramoléculaire concerté.

* Institut Français du Pétrole, RUEIL-MALMAISON.

INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux de pyrolyse en régime dynamique reportés dans un mémoire précédent (1) nous ont permis d'émettre l'hypothèse d'un mécanisme concerté lors de la décomposition d'acétals à caractère allylique. Suivant l'emplacement de la double liaison dans l'acétal, deux types de fragmentation sont observés:

- les acétals d'alcools allyliques et d'aldéhydes saturés 1 libèrent un ester et une oléfine:

$$\underset{1}{RCH(OCH_2CH = CHR')_2} \xrightarrow{450°} RCOOCH_2CH = CHR' + CH_2 = CHCH_2R'$$

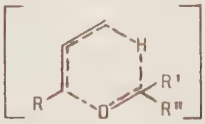
Ce schéma se généralise aux acétals cycliques tels que les alcoylidène-5 dioxannes-1,3 et aux acétals semi-cycliques tels que les allyloxy-2 tétrahydropyrannes.

- les acétals d'alcools saturés et d'aldéhydes α-β éthyléniques 2 libèrent un alcoyl-propényléther et un aldéhyde ou une cétone:

$$\underset{2}{RCH = CH - CH(OCH_2R')_2} \xrightarrow{450°} RCH_2 - CH = CHOCH_2R' + R'CHO$$

On peut étendre cette réaction aux acétals cycliques de type vinyl-2 dioxannes-1,3.

Dans les deux cas, l'étude de nombreux dérivés diversement substitués permet d'observer le caractère spécifique de ces scissions qui s'accompagnent toujours d'une transposition de la double liaison allylique. Cette dernière peut être expliquée par le passage de l'acétal par un état de transition pseudocyclique:



R = O-alcoyle, R' = H, R" = alcoyle: acétals 1
R = H, R' = alcoyle, R" = O-alcoyle: acétals 2.

Il nous a paru intéressant d'étudier la cinétique de décomposition à volume constant d'un acétal simple dérivant des deux types cités. Une étude de ce genre a été faite récemment par J.Molera et

collaborateurs en ce qui concerne les éthers allyliques (2) dont la décomposition met en jeu une transition cyclique analogue (2,3,4).

Nous avons choisi d'opérer d'une part avec le diallylacétal de propionaldéhyde qui se fragmente en propionate d'allyle et propène et le diméthylacétal d'acroléine libérant du méthoxy-1 propène et du formol d'autre part.

La pyrolyse en régime dynamique a montré que ces deux thermolyses sont apparemment exemptes de réactions parallèles ou secondaires; nous verrons cependant que dans le cas de l'acétal d'acroléine, le formol issu de la réaction subit lui-même une lente décomposition.

METHODE DE MESURE

Les résultats obtenus en régime dynamique (1) ne sont qu'approximativement quantitatifs; de toute façon cette méthode ne permet d'obtenir que des mesures discontinues et est essentiellement limitée par les petites variations possibles des temps de contact sans compter les difficultés de l'analyse quantitative d'un pyrolysat. Nous avons par conséquent choisi de faire l'étude cinétique à volume constant, le dispositif utilisé répondant aux caractéristiques suivantes:

- introduction rapide d'un liquide vaporisable dans une enceinte chauffée et sous vide,
- mesure directe et continue de la pression à l'intérieur du réacteur en fonction du temps,
- volume mort extérieur à l'enceinte thermostatée aussi réduit que possible.

En fonction de ces trois paramètres nous avons choisi une introduction de liquide par piquage au travers d'une pastille en caoutchouc et une mesure absolue de la pression par l'intermédiaire du signal fourni par un capteur de pression à membrane métallique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. DECOMPOSITION DU DIALLYLACETAL DE PROPIONALDEHYDE.

1) Ordre de la réaction: si l'équation stoechiométrique de la décomposition de l'acétal:

$$CH_3CH_2CH(OCH_2CH = CH_2)_2 \xrightarrow{k} CH_3CH_2COOCH_2CH{=}CH_2 + CH_3CH{=}CH_2$$

est vérifiée expérimentalement, la concentration en acétal $(A_o - a)$ à l'instant t est de manière générale proportionnelle à la valeur expérimentale $(p_\infty - p)$ où théoriquement,

$$p_\infty = 2p_{A_o} + p_{N_2} \quad (1)$$

$$\text{et} \quad p = p_{A_o} + p_a + p_{N_2} \quad (2)$$

p_{A_o} est alors la pression partielle initiale en acétal, p_{N_2} celle, constante, de l'azote et p_a la pression partielle en ester ou propène identique à celle de l'acétal déjà décomposé. On constate que p_∞ expérimental remplit la condition (1). Par conséquent dans l'étude de l'ordre de la réaction et de la variation de k avec la température nous avons choisi systématiquement $p_{N_2} \simeq o$ et considéré $(p_{A_o} - p_a)$ comme étant simplement $(p_o - \Delta p)$ où p_o est la pression initiale et Δp l'augmentation de pression en fonction du temps écoulé.

En reportant graphiquement $\log (p_o - \Delta p)$ en fonction du temps on obtient une relation linéaire (FIGURE 1)

$$\log (p_o - \Delta p) = -kt/2{,}3 + \log p_o \quad (3).$$

Il s'agit par conséquent d'une réaction du premier ordre. La plupart de nos essais ont été poursuivis jusqu'à 40 à 60% de transformation cependant les essais à 337 et 348°C démontrent que la linéarité de la relation est conservée pour un degré d'avancement allant jusqu'à 90%.

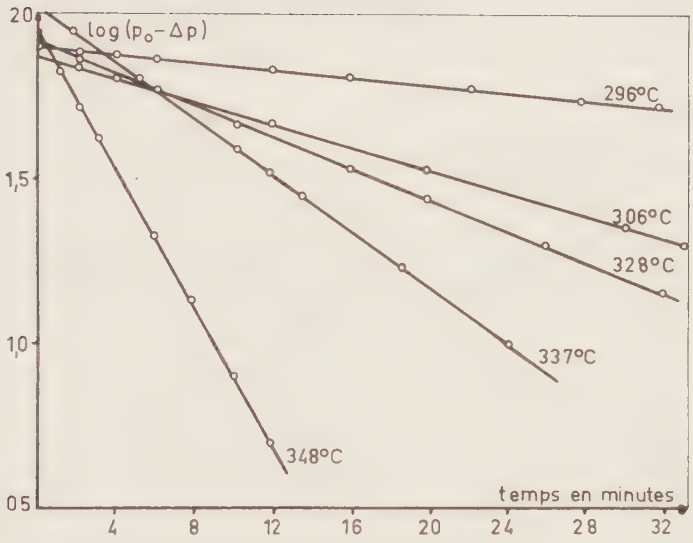


FIGURE 1 : diallylacétal de propionaldéhyde, étude de la constante de vitesse.

2) Influence de la pression: plusieurs essais effectués à température constante pour des pressions initiales en acétal allant de 38 à 144 mm de mercure (FIGURE 2, courbes a) montrent que les valeurs de k sont identiques, les différences trouvées tombant dans le domaine des erreurs expérimentales. De même la présence d'une pression partielle d'azote ($p_{A_o}/p_{N_2} \simeq 1$) n'influence pas la vitesse de réaction (FIGURE 2, courbes b).

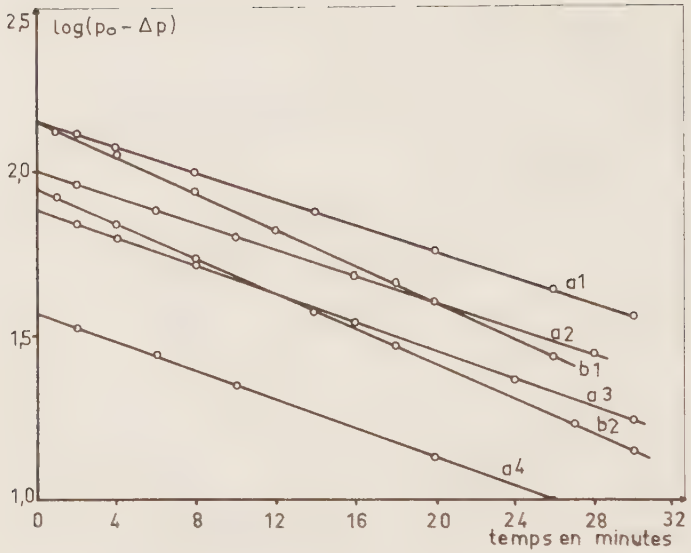


FIGURE 2: diallylacétal de propionaldéhyde (p en mmHg, k en sec^{-1}):

- influence de p_{A_o} (316°)-

	p_{A_o}	$10^4 k$
a_1	144	7,8
a_2	98	7,7
a_3	79	8,2
a_4	38	8,2

- influence d'un gaz inerte (324°C)-

		p_{N_2}	
		0	
b_1	140		10,4
b_2	120	135	10,1

3) Détermination de l'énergie d'activation et de l'entropie d'activation: les résultats expérimentaux utilisés pour évaluer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence A exp. de la relation d'Arrhénius figurent au tableau 1. Les valeurs de k sont au facteur 2,3 près les pentes des droites (3) telles que celles de la figure 1:

Tableau 1: Constantes de vitesse expérimentales de la décomposition du diallylacétal de propionaldéhyde.

p_o (mmHg)	T °K	$T^{-1} \times 10^3$	$k \times 10^4 (sec^{-1})$	-log k
78	621	1,610	47,4	2,32
89	621	1,610	38,2	2,42
69	621	1,610	38,2	2,42
84	601	1,664	9,65	3,02
87	601	1,664	8,39	3,08
76	579	1,727	6,44	3,19
85	577	1,733	3,32	3,48
58	566	1,761	9,9	3,00
85	584	1,712	3,9	3,40
81	567	1,764	2,07	3,68
75	563	1,776	1,84	3,73

Les couples de valeurs (log k, $1/T \times 10^3$) nous ont permis de calculer la droite de corrélation correspondante dont l'équation est (FIGURE 3):

$$\log k = -7,92.10^3./T + 10,30;$$

Sa forme exponentielle correspond à l'équation d'Arrhénius:

$$k = 2.10^{10} \exp(-7,92 \times 10^3/T);$$

on trouve ainsi que l'énergie d'activation expérimentale ΔE est de 36,3 Kcal/mole; le facteur de fréquence $A_{exp.} = 2.10^{10}$ peut être comparé à celui de l'équation d'Eyring pour les réactions monomoléculaires, $A = \kappa e\ (k'T/h) \exp(\Delta S^{\neq}/R)$ où k' est la constante de

Boltzmann et χ le coefficient de transmission que l'on admettra égal à 1. On trouve ainsi que l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ est égal à -15 Kcal/mole. degré à 320°C.

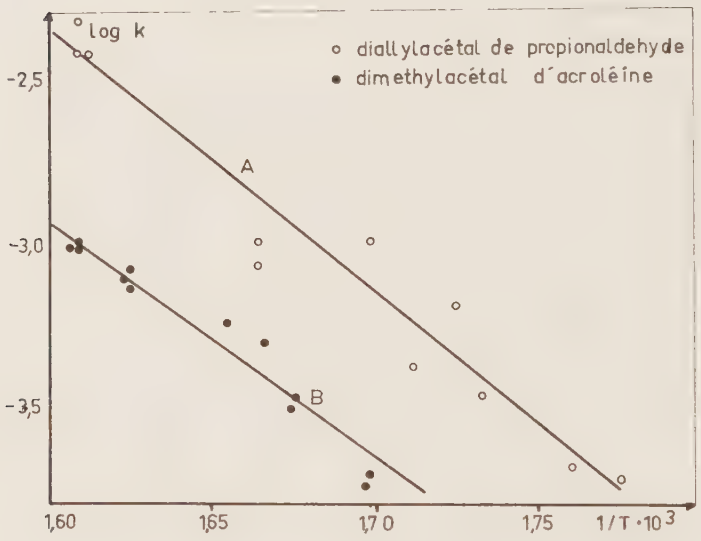


FIGURE 3: Variation de k en fonction de 1/T.

II. DECOMPOSITION DU DIMETHYLACETAL D'ACROLEINE

1) Ordre de la réaction: nous avons essayé d'appliquer les mêmes méthodes que dans le cas précédent: l'équation stoechiométrique de décomposition s'écrit:

$$CH_2 = CH\text{-}CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{k_1} CH_3CH = CHOCH_3 + CH_2O$$

On constate cependant que p_∞ expérimentale ($p_{N_2} \simeq o$) n'est pas égale à $2p_{A_o}$ mais tend vers une valeur supérieure, comprise entre 2 et $3p_{A_o}$. En reportant log (p_o-Δp) en fonction du temps on obtient une relation linéaire jusqu'à un taux apparent de transformation de 45 à 50%; ensuite Δp augmente plus rapidement et

dépasse la valeur maximale p_{A_o} : la constante de vitesse expérimentale semble croître (FIGURE 4)

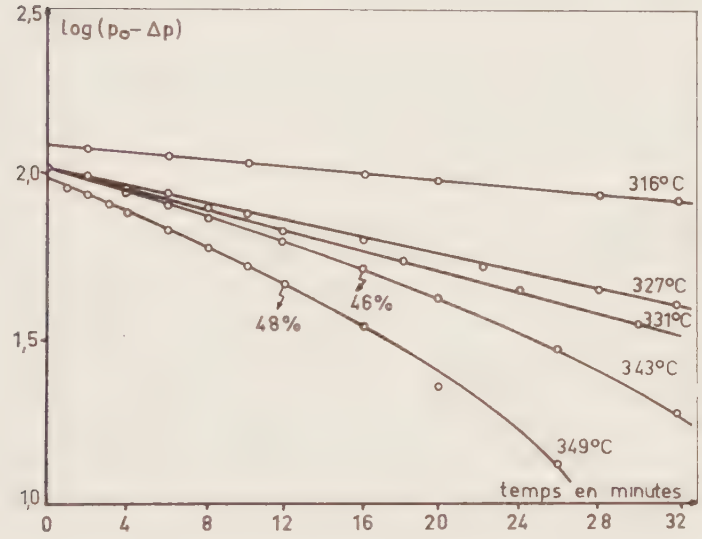


FIGURE 4: diméthylacétal d'acroléine,
étude de la constante de vitesse.

Ces différents indices permettent de penser à une décomposition secondaire à partir soit du propényléther, soit du formol. La décomposition thermique des vinyléthers a été étudiée (5): il apparaît qu'un méthylpropényléther doit être stable et c'est pour cette raison que nous avions opté pour l'étude de l'acétal méthylique. Par contre les études sur la thermolyse du formol, plus anciennes, mentionnent deux réactions:

- il s'agit d'une part de la dismutation thermique en oxyde de carbone et méthanol dès 150-200°C (6):

$$2\ CH_2O \longrightarrow CH_3OH + CO \qquad (a)$$

cette possibilité n'influe pas sur la mesure manométrique de l'avancement de réaction puisqu'elle conserve la parité molaire.

- d'autre part on mentionne sa dissociation en oxyde de carbone et d'hydrogène vers 500°C (7);

$$CH_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad (b)$$

Nous avons effectué, après réaction, l'analyse chromatographique du mélange gazeux non condensable à température ordinaire; on trouve ainsi que les deux réactions ont vraisemblablement lieu puisqu'il se forme plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène.

Nous avons par conséquent voulu prendre en considération une décomposition particlle du formol; pour ce faire nous avons étudié à priori la variation de la pression totale P dans le schéma cinétique de deux réactions du premier ordre consécutives:

$$A \xrightarrow{k_1} B + C$$

$$C \xrightarrow{k_2} D + E$$

A est l'acétal de départ, B le propényléther, C le formol, D et E l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Remarquons que k_2 est en fait une constante de vitesse imaginaire qui tient compte d'une disparition (a) annexe du formol par dismutation en oxyde de carbone et méthanol à côté de la décomposition principale (b).

Les équations de vitesse s'écrivent:

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{dA}{dt} = k_1 A; \qquad \frac{dC}{dt} = k_1 A - k_2 C; \qquad \frac{dD}{dt} = \frac{dE}{dt} = k_2 C$$

La somme P des différentes pressions partielles à l'instant t s'écrit:

$P = p_A + p_B + p_C + 2p_D$ où

$$p_A + p_B = p_o, \qquad p_C = p_o \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

et $$p_D = p_o \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}\right)\right]$$

si bien que:

$$P = p_o \left[3 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}\right]$$

on simplifie généralement ces expressions en posant:

$P/p_o = \Delta$, $\tau = k_1 t$ et $K = \frac{k_2}{k_1}$ où Δ est une valeur indépendante de p_o, représentant la variation relative de la pression totale:

$$\Delta = 3 - \frac{(1 - 2K)}{(1 - K)} e^{-\tau} - \frac{1}{(1 - K)} e^{-K\tau}$$

Remarquons que $p_A + p_B = p_o$ si bien que $(\Delta - 1)$ représente l'équation réduite du système $(P - p_o)$ mesurable expérimentalement en fonction du temps:

$$(\Delta - 1) = 2 - \frac{(1 - 2K)}{(1 - K)} e^{-\tau} \frac{1}{(1 - K)} e^{-K\tau}$$

Cette relation est intéressante car la littérature fournit les solutions de K et τ à condition de connaître en fonction du temps plusieurs valeurs de $(\Delta - 1)$ ou de 50 $(\Delta - 1)$, pourcentage d'avancement de $(P - p_o)$ (8).

La figure 5 reporte le graphe de $(p-p_o)$ et de $100\ \frac{(p-p_o)}{2p_o} = (\Delta-1)$ en fonction du temps à 343°C. Cette dernière courbe permet de déterminer les temps correspondants à un avancement de 15, 35 et 70% de la réaction. On trouve: $t_{15\%} = 7,5$; $t_{35\%} = 22,5$ et $t_{70\%} = 111$ minutes.

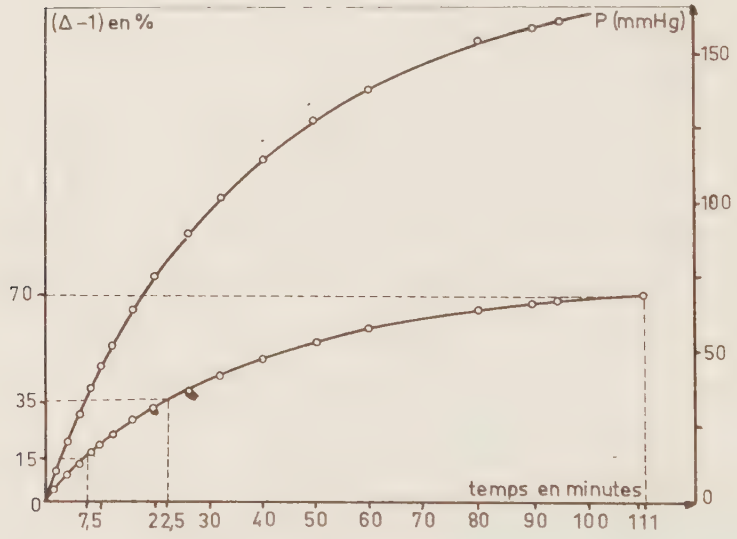


FIGURE 5: Variation expérimentale des fonctions P et $(\Delta-1)$ en fonction du temps.

Dans le tableau suivant, les valeurs de log t_2/t_1 expérimentales sont encadrées par les valeurs les plus approchantes que fournit la littérature:

TABLEAU 2: évaluation de la valeur relative k_2/k_1 et de $k_1 t$.

	log t_{70}/t_{35}	log t_{70}/t_{15}	log t_{35}/t_{15}	τ_{70}	τ_{35}	τ_{15}	κ
Litt.	0,582	1,047	0,465	3,81	0,999	0,342	0,2
Exp.	0,692	1,170	0,477	5,00	1,04	0,345	0,15
Litt.	0,759	1,249	0,490	6,19	1,078	0,349	0,1

On trouve par conséquent que 0,15 est une valeur approchée de k_2/k_1; en rappelant que $\tau = k_1 t$ on obtient les trois valeurs homogènes suivantes pour k_1:

$k_1 \simeq 7{,}7.10^{-4}$ sec^{-1} (τ_{15}), $k_1 \simeq 7{,}65.10^{-4}$ sec^{-1} (τ_{35}),

$k_1 \simeq 7{,}5.10^{-4}$ sec^{-1} (τ_{70}) et par la suite $k_2 \simeq 1.15.10^{-4}$ sec^{-1}.

On remarque que la valeur k_1 ainsi calculée correspond bien aux valeurs trouvées à partir de la section linéaire de la courbe log $(p_o - \Delta p)$ en fonction du temps à la même température (cf. figure 4 et tableau 3).

Les estimations sur les différentes données cinétiques de la décomposition primaire de l'acétal peuvent par conséquent être faites à partir des portions linéaires représentant de près les droites d'équation:

$$\log (p_o - \Delta p) = -k_1 t/2{,}3 + \log p_o$$

elles montrent que la décomposition du diméthylacétal d'acroléine est du premier ordre: elle apparaît comme telle graphiquement jusqu'à $\sim$45% de degré d'avancement mais le calcul précédent permet d'affirmer qu'il en est encore ainsi à 70%.

2) Influence de la pression (FIGURE 6): les courbes a_{1-4} montrent que la constante de vitesse k_1 n'est pas influencée par une variation de la pression initiale en acétal p_{A_o} allant de 53 à 252 mm de mercure; les courbes b_1 et b_2 montrent par ailleurs qu'une pression partielle d'azote (p_{A_o}/p_{N_2} = 1.3) est également sans influence.

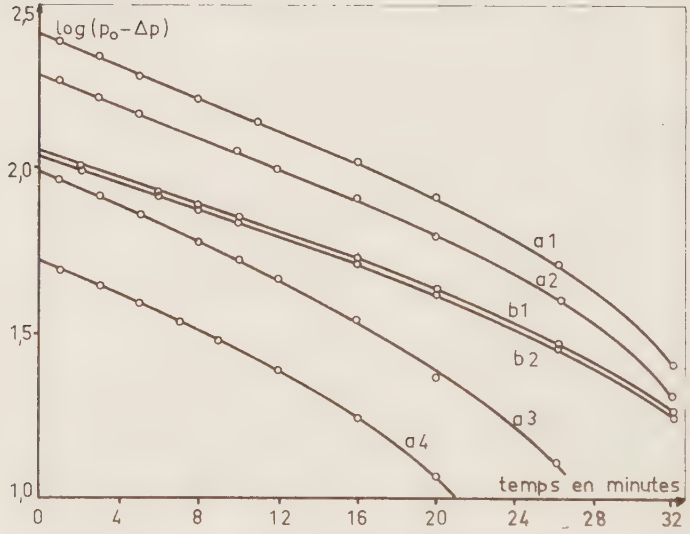


FIGURE 6: diméthylacétal d'acroléine (p en mmHg, k en sec^{-1}):

- influence de p_{A_o} (349°)

	p_{A_o}	$10^4.k$
a_1	252	9,6
a_2	192	9,4
a_3	98	10,1
a_4	53	10,6

- influence d'un gaz inerte (343°C)

		p_{N_2}	
b_1	153	117	7,9
b_2	147	0	8,2

3) Détermination de l'énergie et de l'entropie d'activation:
le tableau 3 résume les valeurs expérimentales utilisées.

TABLEAU 3: constantes de vitesse expérimentales de la décomposition du diméthylacétal d'acroléine.

p_o	T°K	$T^{-1}.10^3$	$k_1.10^4$ sec^{-1}	$-\log k_1$
103	604	1,655	5,75	3,24
107	616	1,623	8,05	3,09
87	616	1,623	7,80	3,11
103	616	1,623	7,60	3,12
119	589	1,698	1,84	3,73
106	589	1,698	1,84	3,73
106	600	1,667	5,05	3,30
110	597	1,675	3,34	3,48
96	597	1,675	3,29	3,48
99	622	1,608	10,2	2,99
96	622	1,606	10,0	3,00
99	622	1,608	10,1	3,00

A partir des couples de valeurs ($\log k_1$, $1/T.10^3$) le calcul de la droite de corrélation permet de définir l'équation (figure 3):

$$\log k_1 = -7,60.10^3/T + 9,24;$$

sa forme exponentielle correspond à l'équation d'Arrhénins:

$$k_1 = 1,74.10^9 \exp(-7,60.10^3/T);$$

l'énergie d'activation expérimentale est par conséquent de 34,8 Kcal /mole; le facteur de fréquence $1,74.10^9$ permet de calculer une entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ de -19,5 Kcal/mole.degré à 320°C.

III. DISCUSSION DES RESULTATS

1) EVALUATION DES ERREURS:

On peut considérer que l'erreur commise sur la pente de la droite log k = - a/T + log A exp est celle donnée par le calcul de corrélation; dans les deux cas étudiés, ΔE est évaluée à moins d'une Kcal/mole. Il en est autrement pour l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ dont la valeur peut être affectée d'une erreur systématique due à l'appréciation de la température réelle: nous prendrons ici une large précaution de $\pm$ 10°C; dans l'intervalle restreint de mesure ceci correspond à une erreur moyenne de $\pm$ 0,06 sur $1/T.10^3$ ou à $\pm$ 0,5 sur log A exp, ce qui donne une valeur de $S^{\neq}$ à 2,5 U.E. près.

2) CONCLUSIONS SUR LE MECANISME DE SCISSION:

Les deux réactions étudiées suivent une loi du premier ordre dans un domaine de pression initiale en acétal allant de 40 à 150, resp. 50 à 250 mm de mercure; une pression partielle de gaz inerte (azote) est également sans effet cinétique. Les valeurs de l'énergie d'activation sont normales pour ce type de réaction en phase gazeuse (2,5,9). La large valeur négative (-15 resp.-19,5 U.E.) confirme l'existence d'un mécanisme intramoléculaire pseudocyclique faisant appel à un complexe activé à degré de liberté restreint (cf. introduction). On peut noter que les entropies trouvées sont nettement inférieures à celles de J.Moléra et coll. (2) en ce qui concerne les éthers allyliques (-7,50 resp.- 3,2 U.E. pour le diallyl resp.éthylallyl éther, recalculées à partir de A exp. selon § I,3).

En conclusion de l'étude cinétique proprement dite il serait intéressant de vérifier également l'homogénéité de la réaction (influence du rapport surface/volume) et l'action d'un gaz piégeur de radicaux (oxyde d'azote, propène): on peut noter que dans le cas de l'acétal de propionaldéhyde une mesure absolue de cette action est impossible, l'acétal engendrant lui-même du propène en cours de réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

- PRODUITS DE DEPART:

la préparation des deux acétals a été décrite précédemment (1). Les acétals ont été soigneusement distillés et leur pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

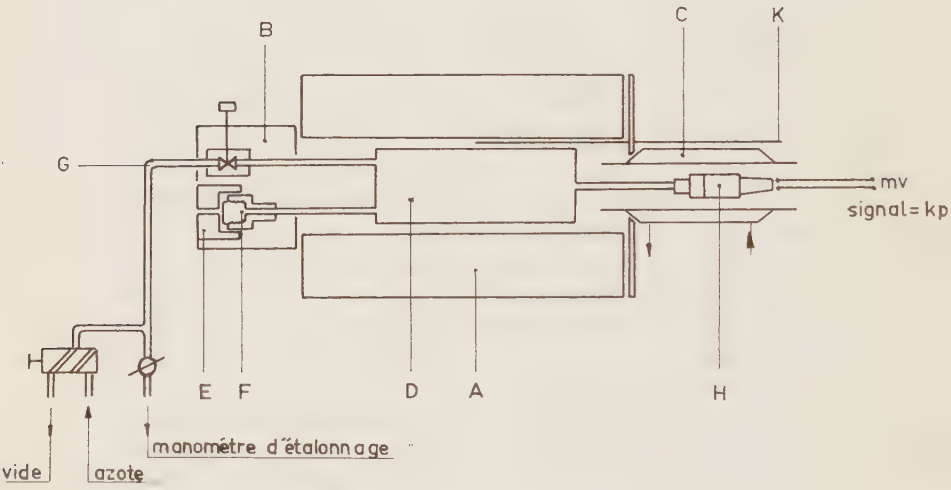
- DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE:

la figure 7 reproduit les principaux organes du montage. Le four principal A (impédance 30 Ω) est régulé par un régulateur continuel à thyristor de sortie EUROTHERM PID/SCR 10 A. L'injecteur en laiton E comprend le siège de la capsule en caoutchouc, ajusté de manière étanche et un couvercle percé d'un trou centré sur le milieu de la capsule afin de permettre un guidage efficace de l'aiguille d'injection. La capsule F elle-même est un bouchon du type "septum" dont on a coupé la jupe rabattable: serrée dans son siège elle est d'une étanchéité parfaite même après plusieurs piquages et d'une bonne tenue à la chaleur (plusieurs heures à 200°C). La vanne de purge à pointeau G et l'injecteur sont entourés d'un cordon chauffant si bien que l'ensemble constitue un four annexe alimenté par un autotransformateur. Le réacteur D est un cylindre en acier inoxydable de 362cm^3 de volume intérieur. Le capteur de pression H, type C.E.C. 4-326-L 101, conçu pour des pressions absolues de 0 à 1,75 atm. est branché à la sortie du réacteur; afin d'éviter toute variation du signal et toute condensation on le thermostate à 120°C en le plaçant à l'intérieur d'un chauffeur C à circulation de glycol chaud. Le circuit d'équilibrage du capteur comprend un atténuateur d'entrée et un décaleur d'origine. Le signal de sortie est enregistré par un traceur GRAPHISPOT permettant plusieurs sensibilités et plusieurs vitesses de déroulement.

- CRITERES D'UTILISATION, MODE OPERATOIRE.

Les données du thermocouple Ni/Cr étalonné sont lues sur un millivoltmètre ou enregistrées. Le système de régulation assure une température constante à ± 0,5°C entre 250 et 350°C; Notons

FIGURE 7: appareillage utilisé pour l'étude cinétique en phase gazeuse.



A: four à régulateur continuel à thyristor; B: enroulement chauffant l'injecteur et la vanne de purge; C chauffeur thermostaté à circulation de glycol; D: cellule de réaction; E: bloc injecteur comprenant le siège de la pastille et le couvercle guide; F: pastille d'injection; G: vanne de purge; K: thermocouples (lecture et régulation).

que le four utilisé n'assure pas une température homogène le long du réacteur; on constate un écart maximum par rapport au point médian de -3°C. Nous avons cependant préféré lire la température constamment au centre du four sans correction et faire une estimation suffisamment large des erreurs dans les données cinétiques.

Une pompe à palettes nous permet d'obtenir un vide de 0,05 mmHg dans le réacteur. Le capteur de pression couplé à l'enregistreur nous permet d'apprécier jusqu'à 0,2mmHg par mm graphique, mais nous avons effectué la plupart de nos essais avec seulement 0,72mmHg/mm graphique. La tenue au vide de l'ensemble du système est suffisante pour nos exigences expérimentales, la fuite moyenne étant inférieure au mmHg par heure. Le volume extérieur au réacteur lui-même est évalué à moins de 1% du volume total, il est maintenu à température suffisante pour éviter toute condensation (four B et chauffeur C).

L'injection se fait à l'aide d'une seringue chromatographique de 0,5 ml munie d'un robinet à deux voies et d'une aiguille assez longue pour permettre d'injecter directement dans la cellule de réaction D. On opère de la manière suivante: on perce la capsule robinet fermé, amène la pointe de l'aiguille jusqu'au réacteur, ouvre le robinet, appuie sur le piston pour délivrer la quantité voulue de produit, ferme le robinet et retire rapidement l'aiguille. Le liquide est délivré en un temps très court et la vaporisation instantannée si bien que le couple p_o et t_o est déterminé avec précision; l'habitude permet d'évaluer correctement p_o en valeur absolue de liquide injecté par déduction d'une légère pression partielle d'air due aux fuites lors de l'injection (en général entre 2 et 3% de la pression réelle). L'augmentation de pression est enregistrée en fonction du temps. Avant tout essai quantitatif - en particulier quand l'intérieur du réacteur a été mis au contact de l'air - on procède à deux ou trois essais afin de passiver les parois: on obtient ainsi par la suite des résultats expérimentaux reproductibles dans une limite acceptable; notons enfin qu'entre chaque opération le réacteur est purgé plusieurs fois à l'azote.

En conclusion, on peut souligner que sans être exempt de quelques imperfections (légère entrée d'air à l'injection, introduction d'un liquide non dégazé, limitation à 140° de la chauffe du capteur de pression, lecture directe et non différentielle de la température), le dispositif utilisé s'est avéré être d'une mise en oeuvre pratique et sûre; on parvient à une estimation précise de p_o et t_o, on a l'avantage d'un enregistrement continu et sensible de la pression et, enfin, on peut réaliser un nombre important d'essais dans les meilleurs délais.

- - - - - -

BIBLIOGRAPHIE

1. F.MUTTERER, J.M.MORGEN, J.M.BIEDERMANN, J.P.FLEURY et F.WEISS, Tétrahedron, sous presse.

2. M.J.MOLERA, E.ARIZA, Ann.Real.Soc.Espana, 1960, 56B, 851.

3. R.A.MALZAHN, Diss.Abstr., 1963, 23, 2698.

4. R.C.COOKSON, S.R.WALLIS, J.chem.Soc., 1966(B), 1245.

5. M.J.MOLERA, J.A.LOPEZ QUIROS, Ann.Real.Soc.Espana, 1954, 50B, 851.

6. J.G CALVERT, E.W.R.STEACIE, J.Chem.Phys., 1951, 19, 176.

7. HINSHELWOOD et coll,, Proc.Roy.Soc., 1934, (A) 146, 329.

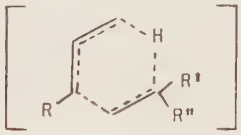
8. A.A.FROST, R.G.PEARSON, Kinetics and Mechanism, 1961, Ed. J.Wiley et fils, p.165 et suivantes.

9. C.H.DEPUY, R.W.KING, Chem.Rev., 1960, 60, 431.

C H A P I T R E IV.

PRECISIONS SUR LA CYCLOMERISATION EN SERIE DIOXANNIQUE.

Nous avons précédemment émis l'hypothèse que les acétals à caractère allylique linéaires, cycliques ou semicycliques 1 resp. 2 subissent une scission ou réarrangement thermique de caractère concerté, par l'intermédiaire d'un état de transition pseudocyclique hexagonal (1):



R = O-alcoyle, R' = H, R" = alcoyle : acétals 1
R = H, R' = O-alcoyle, R = alcoyle : acétals 2

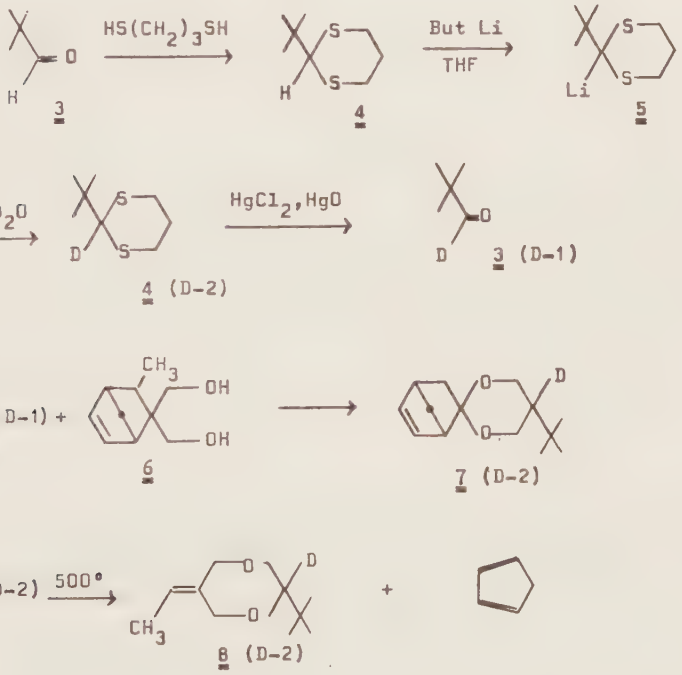
Nous avons par ailleurs effectué l'étude cinétique à volume constant de deux cas simples et vérifié de cette manière que la réaction suit une loi du premier ordre, l'entropie d'activation étant largement négative (2).

Nous nous proposons ici d'apporter d'une part quelques résultats complémentaires obtenus à partir de la pyrolyse d'acétals du type alcoylidène-5 dioxannes-1,3 deutériés et, d'autre part, de proposer quelques hypothèses sur la stéréochimie de l'état de transition de ce type de réaction thermique. En effet, un complexe activé hexagonal est parfaitement convenable quand il s'agit d'une structure linéaire tel qu'un allylalcoyléther (3) ou d'un acétal de monoalcool 1 ou 2; il apparaît cependant à priori que la conformation d'acétals cycliques du type vinyl-2 ou alcoylidène-5 dioxannes-1,3 prédispose peu l'enchaînement >CH-O-C-C=C< à subir une pseudocyclisation à six centres, les pôles 1-5 de migration de l'hydrogène étant fortement éloignés.

I. PYROLYSE DU D-2, T. BUTYL-2 ETHYLIDENE-5 DIOXANNE-1,3.

1) Méthode de synthèse - La préparation des alcoyl-2 alcoylidène-5 dioxannes-1,3 a déjà été décrite (4): on accède au dioxanne 8 lui-même par pyrolyse rétrodiénique de l'adduit-dioxanne 7 obtenu par acétalisation de l'adduit-diol 6 par l'aldéhyde, en l'occurence le pivalaldéhyde 3. Nous avons par

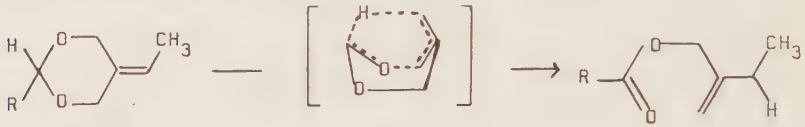
conséquent préparé le D-1 pivalaldéhyde de départ par la méthode qu'ont utiliséeD.Seebach et coll. (5) pour le benzaldéhyde D-1 (intermédiaire dithianne-1,3 dont le sel de lithium est hydrolysé par D_2O):



Le (D-2) t.butyl-2 dithianne-1,3 4 ainsi formé libère l'aldéhyde 3 (D-1) par hydrolyse en présence de chlorure mercurique.

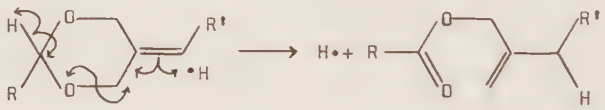
Le spectre de R.M.N. du mélange isotopique de dioxanne ainsi préparé, montre que le taux d'incorporation en deutérium est voisin de 72%. Ce taux relativement faible provient de la réaction de lithiation du t.butyl-2 dithianne-1,3 4 qui semble plus difficile que dans le cas du dérivé phényl-2 (5).

2) Pyrolyse croisée: il était intéressant de voir dans quelle mesure la migration -1,5 de l'hydrogène acétalique était intramoléculaire et concertée dans le cas de l'ouverture du cycle alcoylidène-5 dioxanne en ester:



9 10

On peut noter que la migration spécifique 1,2 de la double liaison avec formation unique d'ester de méthylène-2 alcoyle (1) est un argument sérieux dans le sens du mécanisme concerté intramoléculaire. Mais l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire n'est pas à exclure à priori (6); la réaction de propagation se formulant de la manière suivante:



Afin d'élucider le problème, nous avons tenté une expérience de croisement en pyrolysant un mélange équimolaire de deux éthylidène-5 dioxannes, 9 (R = C_2H_5) et 8 (mélange isotopique H resp. D-2, R = t.butyle, % D = 72). Notons que les deux dioxannes non deutériés ont sensiblement des taux de transformation voisins si bien que l'on se trouve dans de bonnes conditions pour le croisement.

On constate après fractionneeent du pyrolysat et analyse R.M.N. que le propionate de méthylène-2 butyle 10 (R = C_2H_5) formé à partir de 9 n'a subi aucune incorporation de deutérium, ce qui montre bien que la migration 1,5 de l'hydrogène-2 est strictement intramoléculaire. D'autre part l'ester pivalique 10 (R = $(CH_3)_3C$) issu de 8 est spécifiquement deutérié en position 3 du reste méthylène-2 butyle.

3) Effet isotopique: l'expérience précédente permet également de constater que le taux en deutérium % E de l'ester issu de 8 est inférieur à celui, % Di, du dioxanne de départ; par contre celui, % Dr, du dioxanne résiduel est supérieur (cf.tableau 1). L'appauvrissement de l'ester et l'enrichissement du dioxanne résiduel en espèce isotopique deutériée sont l'indice d'un effet isotopique sur l'étape lente de la réaction; ce premier essai ne permet cependant pas d'évaluer quantitativement le phénomène, les conditions de thermolyse étant telles que % Dr atteint pratiquement sa valeur maximale: par conséquent on n'est pas certain d'avoir respecté la compétition de transformation entre les deux espèces isotopiques de départ. Par conséquent nous avons effectué deux autres essais en engageant 8 seul. La valeur % Di convenable est calculée à partir d'un effet isotopique théoriquement fixé à 3 et d'un taux de transformation X choisi tel que % Dr ait une valeur mesurable aisément ($20 < \%\ Dr < 80$), (7). Les résultats obtenus (tableau 1) montrent que k_H/k_D est effectivement égal à 3 ± 1.

TABLEAU 1: pyrolyse de dioxannes deutériés.

Conditions de pyrolyse t^{re}, t.c., X (1)	Taux d'incorporation en deutérium				k_H/k_D (2)
	Dioxanne de départ % Di	Dioxanne résiduel % Dr	Ester formé % E	%Dr+%E / 2	
essai 1 (croisement) 560, 45, 70-80	72	~94	51	72,5	2-3,5
essai 2 (8 seul) 510, 45, 50	36,4	49,4	28,5	38,9	2,3
essai 3 (8 seul) 510, 45, 45	20,6	30,9	12,4	21,6	3,9

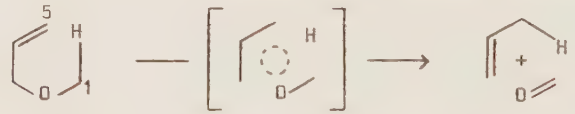
1) température en °C, temps de contact, taux de transofmration global du mélange isotopique: $X = x_H + x_D$.

2) calculé à partir de la relation $k_H/k_D = \log(1-x_H)/\log(1-x_D)$.

La valeur expérimentale exacte reste pourtant problématique: en effet il existe une incertitude importante sur l'estimation du taux réel de transformation X (dioxanne ⟶ ester) étant donné l'existence de réactions secondaires de coupure aussi bien sur le dioxanne que sur l'ester formé (1). L'effet isotopique lui même semble peu affecté par ces réactions secondaires, la moyenne (% Dr + % E)/2 restant très voisine du taux % Di du dioxanne de départ. Il reste néanmoins que son existence même montre que la rupture C_2-H intervient bien dans l'étape cinétique de la réaction. Ce résultat, complété par celui de l'expérience de croisement confirme l'hypothèse d'un mécanisme concerté intramoléculaire.

II. ETUDE STEREOCHIMIQUE EN SERIE DIOXANNIQUE

Nous avons montré de diverses manières que la réactivité thermique de l'enchaînement $\rangle CH\text{-}O\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\overset{|}{C}\text{=}C\langle$ est concertée. Plus généralement on parlera d'une cyclomérisation à six centres transformant le cyclomère monochaîne 11 en cyclomère composé de deux fragments, 12, ceci par l'intermédiaire d'un état de transition possédant six électrons délocalisés:

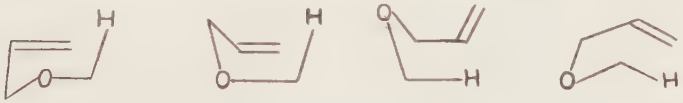


cyclomère 11 cyclomère 12

On peut à présent se demander quels sont les facteurs qui déterminent la facilité relative de la pseudocyclisation, étant bien entendu que les résultats expérimentaux en reflètent l'incidence globale.

Le principe de la conservation de la symétrie des orbitales dans une scission en deux fragments avec un atome migrateur d'hydrogène semble assez peu utilisable; par conséquent nous nous attacherons essentiellement à l'étude des facteurs de conformation et d'encombrement.

A priori, quatres conformations, soit 13, 14, 15 et 16 permettent un système à trois centres C----H----C (1 et 5) pouvant conduire à la pseudocyclisation de l'hydrogène:



Les trois premières, 13, 14 et 15 préfigurent un complexe de transition du type chaise, resp. bateau, l'axe de la liaison C-H n'étant pas dans le plan du doublet π. La quatrième, 16, conduit à un complexe du type bateau mais dans ce cas la liaison C-H est dans le plan du doublet π.

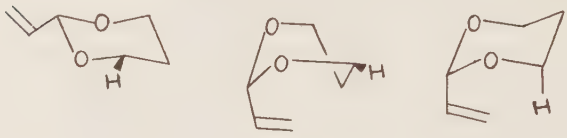
La constante de vitesse expérimentale (donc globale) k' de la réaction thermique sera en fait le produit d'une constante d'équilibre K reliant la population en conformations remarquables 13 à 16 à la concentration totale en dérivé allyloxy et d'une constante de vitesse k dérivant de l'énergie libre d'activation de la pseudocyclisation même; la vitesse de réaction observée s'écrit par conséquent:

$$v = k' \left[\text{allyloxy}\right] = K.k. \left[\text{allyloxy}\right]$$

En série linéaire les différences d'énergie libre entre toutes les conformations possibles sont faibles, donc la population en forme remarquable est d'ordre statistique; par contre en série cyclique, le fait de devoir satisfaire aux contraintes du cycle entraîne éventuellement une augmentation ΔG importante pour la conformation remarquable: sa population est alors d'ordre sélectif, ce qui entraîne évidemment une constante K bien plus petite que dans le cas d'une molécule linéaire.

1) Cas des vinyl-2 dioxannes-1,3

Trois conformères C_e, C_a et B_a sont à considérer:

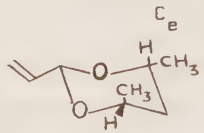
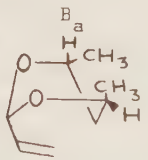
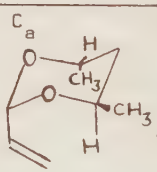
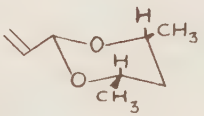
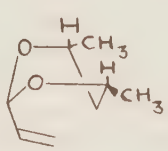
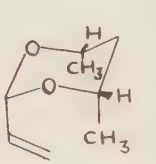
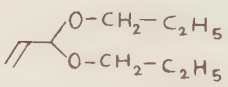


C_e B_a C_a

Comme il a été montré récemment (8.9), l'équilibre conformationnel est largement en faveur de la conformation C_e. Par contre, seuls B_a et C_a sont capables de conduire à la pseudocyclisation, l'hydrogène migrateur étant dans les deux cas l'hydrogène équatorial 4 ou 6 de C_e. La conformation remarquable de l'enchaînement allyloxy serait du type 15 dans les deux cas.

Ces hypothèses sont confirmées par la comparaison des résultats expérimentaux obtenus à partir de la pyrolyse des isomères trans et cis du vinyl-2 diméthyl-4,6 dioxanne-1,3, 17 resp. 18 et du dipropylacétal d'acroléine 19, analogue linéaire le plus proche que nous ayons étudié:

TABLEAU 2: pyrolyse comparée des isomères cis et trans du diméthyl-4,6 dioxanne -1,3 et du dipropylacétal d'acroléine.

acétals et conformations:				Conditions de pyrolyse °C, t.c. Rdt
	C_e	B_a	C_a	
17				540,120,70
18				540,120, 0
19				450, 15,90

La comparaison des conditions de pyrolyse du dioxanne trans 17 et de l'acétal linéaire 19 permet d'évaluer le rapport des constantes de vitesse expérimentales k'_{17}/k'_{19} à environ $0,\ 10^{-3}$.

Admettons pour l'instant l'hypothèse de constantes k_{17} et k_{19} voisines (cyclomérisations énergétiquement équivalentes): K_{17}/K_{19} (évaluation des contraintes supplémentaires imposées aux conformations remarquables C_a et B_a de 17) sera par conséquent de l'ordre de grandeur de k'_{17}/k'_{19}.

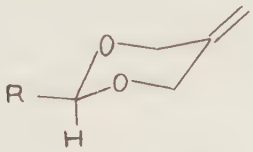
Nous savons d'autre part (8) que les différences d'énergie libre entre 17 C_e et 17 C_a sont évaluées à environ 3-4 Kcal/mole, 17B_a étant défavorisé par 4 Kcal/mole supplémentaires.

On est ainsi conduit à admettre pour K_{17Ca}/K_{19} une valeur de l'ordre de 10^{-3} concordante avec les résultats cinétiques, et de 10^{-6} pour K_{17Ba}/K_{19}, valeur mille fois inférieure à celle de k'_{17}/k'_{19}.

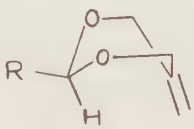
Ces résultats confirment bien l'existence d'un préalable conformationnel à la réaction de cyclomérisation et précisent même que la conformation C_a fournit la contribution essentielle. Notons aussi que si l'isomère cis 18 est remarquablement stable c'est parce qu'aucune des conformations 18 C_a et 18B_a ne possède d'hydrogène en 4 ou 6 en position favorable.

2) Cas des alcoylidène-5 dioxannes-1,3 20

On peut appliquer le même raisonnement que précédemment. Seuls deux conformères retiendront notre attention: C_e (conformère prédominant) et B_e (permettant seul la pseudocyclisation thermique, la conformation remarquable du cyclomère de départ étant du type 16):



20 C_e



20 B_e

L'expérience montre que la réactivité thermique des dioxannes $\underline{\underline{20}}$ est supérieure à celle des dioxannes $\underline{\underline{17}}$; la comparaison avec l'acétal linéaire analogue $\underline{\underline{21}}$ (diallylacétal de propionaldéhyde) donne $k'_{20}/k'_{21} \approx 0{,}6.10^{-3}$, même ordre de grandeur que dans le cas précédent.

Par ailleurs, la conformation des alcoylidène-5 dioxannes a été étudiée récemment au laboratoire (9): on admet que si la conformation C_e est toujours prédominante, la différence $\Delta G(K)$ entre $\underline{\underline{20}}C_e$ et $\underline{\underline{20}}B_e$ est inférieure aux valeurs citées pour les dioxannes saturés (interaction 2-5 réduite, substituant alcoyle en 2 axial dans C_e et B_e) ce qui entraîne K_{20}/K_{21} supérieur à K_{17}/K_{19}. En notant également que k'_{20}/k'_{21} est très voisin de k'_{17}/k'_{19}, on obtient l'inégalité (a):

$$\left.\begin{array}{l} K_{20}/K_{21} \rangle K_{17}/K_{19} \\ k'_{20}/k'_{21} \approx k'_{17}/k'_{19} \end{array}\right\} \longrightarrow k_{20}/k_{21} \langle k_{17}/k_{19} \qquad (a)$$

Ce dernier résultat signifierait que l'énergie libre d'activation relative $\Delta G^{\neq}$ (dioxanne par rapport à l'acétal linéaire) nécessaire à la réaction thermique est plus grande dans le cas des alcoylidène-5 dioxannes $\underline{\underline{20}}$.

Cette constatation nous amène à revenir brièvement sur l'hypothèse faite au départ, à savoir que $\Delta G^{\neq}$ ne dépend que peu du système moléculaire auquel appartient l'enchaînement allyloxy dès l'instant où les conditions de prééquilibre sont satisfaites. Cette affirmation est bien sûr alléatoire mais une discussion quantitative est délicate.

Du point de vue qualitatif on peut dire que $\Delta G^{\neq}$ est décrite en considérant l'enthalpie $\Delta H^{\neq}$ (en particulier l'éloignement de l'hydrogène migrant de son carbone récepteur) et l'entropie $\Delta S^{\neq}$ (en particulier la rigidité du conformère remarquable préfigurant la cyclomérisation), les deux facteurs jouant en sens opposé.

L'inégalité (a) - $k_{20}/k_{21} < k_{17}/k_{19}$ - découlant de la connaissance des paramètres k' et K, permet de préciser l'incidence de ces deux facteurs. On constate en effet sur des modèles de Dreiding de $\underline{\underline{20}}B_e$ et $\underline{\underline{17}}C_a$ que la distance [hydrogène-carbone récepteur] est de ~ 3 Å pour $\underline{\underline{20}}B_e$ et de seulement 1,5 Å pour $\underline{\underline{17}}C_a$; cette différence correspond à une augmentation de $\Delta H^{\neq}$ pour $\underline{\underline{20}}B_e$, en accord avec l'inégalité (a). Par contre, la conformation remarquable $\underline{\underline{20}}B_e$ est entièrement privée de rotation alors que $\underline{\underline{17}}C_a$ possède un groupe vinyle oscillant autour du carbone 2 du dioxanne; il en résulte une diminution de l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ pour $\underline{\underline{20}}B_e$, tendant à inverser l'inégalité (a). Le résultat expérimental montre que l'incidence de ce dernier facteur est faible par rapport au premier et que l'augmentation d'enthalpie d'activation l'emporte.

En conclusion, on peut souligner la complexité de l'étude énergétique et cinétique d'une réaction intramoluculaire. En série dioxannique, l'existence d'un préalable conformationnel - confirmant d'ailleurs le caractère concerté de la réaction - détermine très nettement les résultats expérimentaux des thermolyses. La conséquence de principe est qu'il faut être conscient à priori que les chances de pouvoir affiner nos informations sur la pseudocyclisation proprement dire sont faibles. En effet, la traduction expérimentale de la réaction sera toujours globale et déduction faite du facteur K énorme, la précision des autres paramètres sera alléatoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

La distillation fractionnée et la purification par chromatographie gazeuse ont été les techniques habituelles d'analyse. Les spectres I.R. sont effectués sous forme de film; les analyses R.M.N. sont effectuées à 60MHz dans CCl_4, la référence interne est le tétraméthylsilane.

D-2 t.butyl-2 éthylidène-5 dioxanne-1,3 8 (D-2)

Dans la préparation du D-1 pivalaldéhyde, nous avons suivi le schéma de principe proposé par D.Seebach et coll. (5) pour le D-1 benzaldéhyde:

t.butyl-2 dithianne-1,3 4: une solution de 162g (1,5 mole) de propane-dithiol-1,3 et 129g (1,5 mole) de pivalaldéhyde dans 550cm^3 de chloroforme est saturée en 5 minutes par l'acide chlorhydrique sec; la solution se trouble et chauffe rapidement: on maintient la température à 35-40°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Au bout de 1heure30 on décante l'eau de réaction, lave la solution chloroformée successivement à l'eau, à la soude diluée puis encore à l'eau et sèche sur chlorure de calcium. Le solvant est évaporé et le résidu distillé. On obtient ainsi 167g (0,95 mole). Rdt.: 64% de dithianne 2. Eb_{14} = 115°, n^D_{40} = 1,5305. Le liquide incolore cristallise lentement, F: 37,5°.

I.R.: bandes à 2980, 2910, entre 1500 et 1350 et à 900cm^{-1}.
R.M.N.: 1H (s, H-2) à 485, 4H(m, CH_2-4,6) vers 350, 2H(m,CH_2-5) vers 240 et 9H (s,$(CH_3)_3$C-2) à 136Hz.

D-2 t.butyl -2 dithianne-1,3 4 (D-2): à une solution refroidie à -35° et maintenue sous courant d'azote sec de 156g (0,89 mole) de dithianne 2 dans 400cm^3 de tétrahydrofuranne distillé et sec on ajoute en une heure 300cm^3 de butyllithium dans l'hexane (solution à 20-25% en poids). La solution est maintenue à -25° et sous agitation pendant 16 heures.
Etant alors à nouveau refroidie à -35°, on y ajoute lentement 110g de D_2O (99,8%). On revient à température ambiante, sépare le deutério-oxyde de lithium, acidifie la solution restante par

HCl 0,03 N, décante et évapore le solvant. Le liquide restant, additionné de deux fois son volume de chloroforme est lavé à l'eau bicarbonatée puis décanté d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Après évaporation du chloroforme on distille sous vide et obtient 144g (0,82 mole), Rdt.: 92%, d'un produit ayant les mêmes caractéristiques physiques que 2.

I.R.: mêmes bandes que 2, nouvelles bandes à 1015, 1030 et 742cm^{-1}.

R.M.N.: allure identique à celle de 2; l'intégration du singulet à 485Hz, comparée à celles des autres signaux montre qu'il s'agit du mélange 4 de deux espèces isotopiques contenant 73% de D-2 t.butyl-2 dithianne-1,3.

Hydrolyse de 4 en D-2 pivalaldéhyde 3 (D-2): dans un réacteur à trois cols muni d'un thermomètre, d'une agitation et d'un réfrigérant, on chauffe sous azote, à douce ébullition, un mélange de 144g (0,82 mole) de dithianne 4, 0,15 l. d'eau et 1,2 l. de dioxanne, 445g de chlorure et 161g d'oxyde mercuriques. La suspension orange vire lentement au blanc et la solution devient vert clair. Après 4 heures on remplace le réfrigérant par une colonne à fractionner; toujours sous agitation on chauffe de manière à distiller avec soin le pivalaldéhyde formé; on recueille ce dernier dans un piège plongé dans un bain à -5°. On recueille 76g d'un mélange contenant à côté de l'aldéhyde, du dioxanne et de l'eau. On lave deux fois à l'eau et sèche sur chlorure de calcium et obtient ainsi 64g de pivalaldéhyde deutérié ne contenant plus que du dioxanne en traces. Le rendement global par rapport à l'aldéhyde engagé au départ est de 49,5%.

I.R.: spectre analogue à celui de l'aldéhyde H-1, nouvelles bandes à 2140, 2100, 1255, 1120, 1060 et 855cm^{-1}.

R.M.N.: l'intégration du proton H-1 à 564Hz par rapport aux 9 protons t.butyle à 70Hz est délicate: on estime que le taux de deutérium est compris entre 70 et 75%.

Acétalisation et pyrolyse rétrodiénique (accès aux dérivés 7 et 8 (D-2): ces réactions ont été décrites précédemment (4). Le t.butyl-2 éthylidène-5 dioxanne-1,3 finalement obtenu 8 (D-2) contient 72% de l'espèce isotopique D-2.

I.R.: identique à celui de l'espèce H-2 avec apparition de nouvelles bandes entre 2200 et 2000cm^{-1}, à 1310, 1150 et 865cm^{-1}.

R.M.N.: (spectre du composé H-2: voir réf.(9)); l'intégration comparée du massif entre 251 et 225Hz contenant 3 des protons O-CH_2 et le proton H-2, et du singulet $(CH_3)_3$-C à 55Hz montre que le taux d'incorporation de deutérium en position 2 est de 72%.

Pivalate de méthylène-2, D-3 butyle 10

Les conditions de pyrolyse ont également été décrites (1).

I.R.: même spectre que l'ester H-3 butyle, nouvelles bandes faibles entre 2300 et 2100cm^{-1}, 1015 et 815cm^{-1}.

R.M.N.: (spectre de l'ester non deutérié: voir réf.(1)); le taux de deutérium est calculé à partir du quadruplet $\underline{CH_2}$-CH_3 du reste butyle à 126Hz par rapport au singulet OCH_2 à 269Hz ou au doublet CH_2=C< à 295Hz.

BIBLIOGRAPHIE

1) F.MUTTERER, J.M.MORGEN, J.M.M.BIEDERMANN et J.P.FLEURY, Bull.Soc.chim., 1969, sous presse.

2) F.MUTTERER, P.BAUMGARTNER et J.P.FLEURY, Bull.Soc.chim., 1969, sous presse.

3) R.C.COOKSON, S.R.WALLIS, J.chem.Soc., 1966, 1245.

4) F.MUTTERER, J.M.MORGEN, J.M.M.BIEDERMANN et J.P.FLEURY, Bull.Soc.chim., 1969, sous presse.

5) D.SEEBACH, B.W.ERICKSON et G.SINGH, J.Org.Chem.,1966,4304.

6) J.M.BIEDERMANN, thèse Strasbourg, 1968.

7) L.MELANDER, Isotope effects on reaction rates, Ronald Press éd.

8) E.L.ELIEL, M.C.KNOEBER, J.Am.Chem.Soc., 1968,3444.

9) Ph.DESAULLES, thèse Strasbourg 1969.

CONCLUSION

Nous ne saurions terminer sans insister sur l'utilité d'informations concourantes d'origine aussi variée que possible dans l'étude d'un mécanisme réactionnel. C'est ainsi que nous avons été amenés à confronter les données de pyrolyse préparative de dérivés normaux ou deutériés avec celles découlant d'études cinétiques et d'analyses conformationnelles.

La délimitation de notre travail étant commentée dans la partie introductive et dans les différentes conclusions formulées à la fin de chaque chapitre, nous voudrions plutôt évoquer ici quelques suggestions découlant de l'ensemble des renseignements acquis.

La première serait de militer en faveur de la technique de pyrolyse statique - volume constant - qui offre, en recherche du moins, des avantages certains. Le jeu des paramètres cinétiques est tel qu'une multiplication par mille du temps de contact équivaut à une augmentation de la température de cent degrés. En régime dynamique - débit constant -, la limitation technique des dimensions d'un réacteur implique par conséquent de travailler à des températures trop élevées exhaltant les réactions secondaires parallèles ou consécutives.

L'avantage d'une température modérée en régime statique permettrait éventuellement d'isoler le propényloxy-3 propanal-1 intermédiaire lors de la pyrolyse des vinyl-2 dioxannes-1,3.

.../...

Il n'est pas inutile de souligner à nouveau la propriété intéressante que possède le mécanisme de cyclomérisation: purement thermique et monomoléculaire, il est à peu près insensible à toute incidence chimique extérieure. Seules les possibilités conformationnelles, la position de l'équilibre entre chacune d'elles et l'énergie d'activation de la pseudocyclisation sont des facteurs influents.

Nous avons montré dans le dernier chapitre la part prédominante des deux premiers en série dioxannique, si bien que les informations à propos du dernier restent ténues dans ce cas.

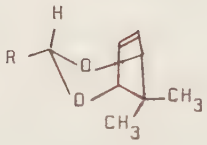
Des précisions sur ce point pourraient être obtenues à partir de $\Delta G^{\neq}$ mais des mesures cinétiques soulèvent des difficultés d'ordre théorique et technique:

- la réaction primaire est isobare et isostère, ce qui exclut la technique manométrique ou la spectrométrie de masse;
- les méthodes de dosage direct (I.R. par ex.) semblent peu abordables aux températures envisagées;
- la probabilité de réactions secondaires sera diminuée mais leur existence sans doute maintenue.

Enfin, une autre manière d'aborder le problème serait l'étude de structures dioxanniques où la constante d'équilibre K serait plus en faveur de la conformation nécessaire à la pseudocyclisation (cas $\underline{\underline{1}}$ et $\underline{\underline{3}}$) ou amènerait même la conformation remarquable à être prédominante (cas $\underline{\underline{2}}$):

.../...

1



2

3

Notons avec philosophie mais curiosité que si les modèles moléculaires sont tolérants, rien ne prouve pour l'instant que la synthèse et l'énergie thermique s'accomodent de nos désirs.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. : Synthèse des acétals de départ	
1. Introduction	6
2. Acétals acycliques	8
3. Acétals cycliques à six ou sept maillons	11
4. Acétals semicycliques du type dialcoxy-2,6 tétrahydropyrannes	16
5. Partie expérimentale	21
6. Bibliographie.	33
CHAPITRE II.: Résultats expérimentaux de pyrolyse	
1. Introduction	36
2. Pyrolyse d'acétals linéaires	38
3. Pyrolyse d'acétals cycliques	43
4. Généralisation à d'autres structures	49
5. Partie expérimentale	55
6. Bibliographie.	64

Pages

CHAPITRE III.: Essais sur la cinétique de décomposition en phase gazeuse du diallylacétal de propionaldéhyde et du diméthylacétal d'acroléine.

1. Introduction 66
2. Méthode de mesure 67
3. Résultats expérimentaux 68
4. Discussion des résultats 80
5. Partie expérimentale 81
6. Bibliographie. 84

CHAPITRE IV. : Précisions sur la cyclomérisation en série dioxannique.

1. Introduction 86
2. Pyrolyse d'un éthylidène-5 dioxanne 2-deutérié 86
3. Etude stéréochimique en série dioxannique 90
4. Partie expérimentale 96
5. Bibliographie. 98

CONCLUSION 99

no. d'ordre : 564

Vu le Président du Jury

Strasbourg, le 30 novembre 1969

G. OURISSON

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 5 décembre 1969

Pour le doyen, l'Assesseur

H. DURANTON

B. Ladewig · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885